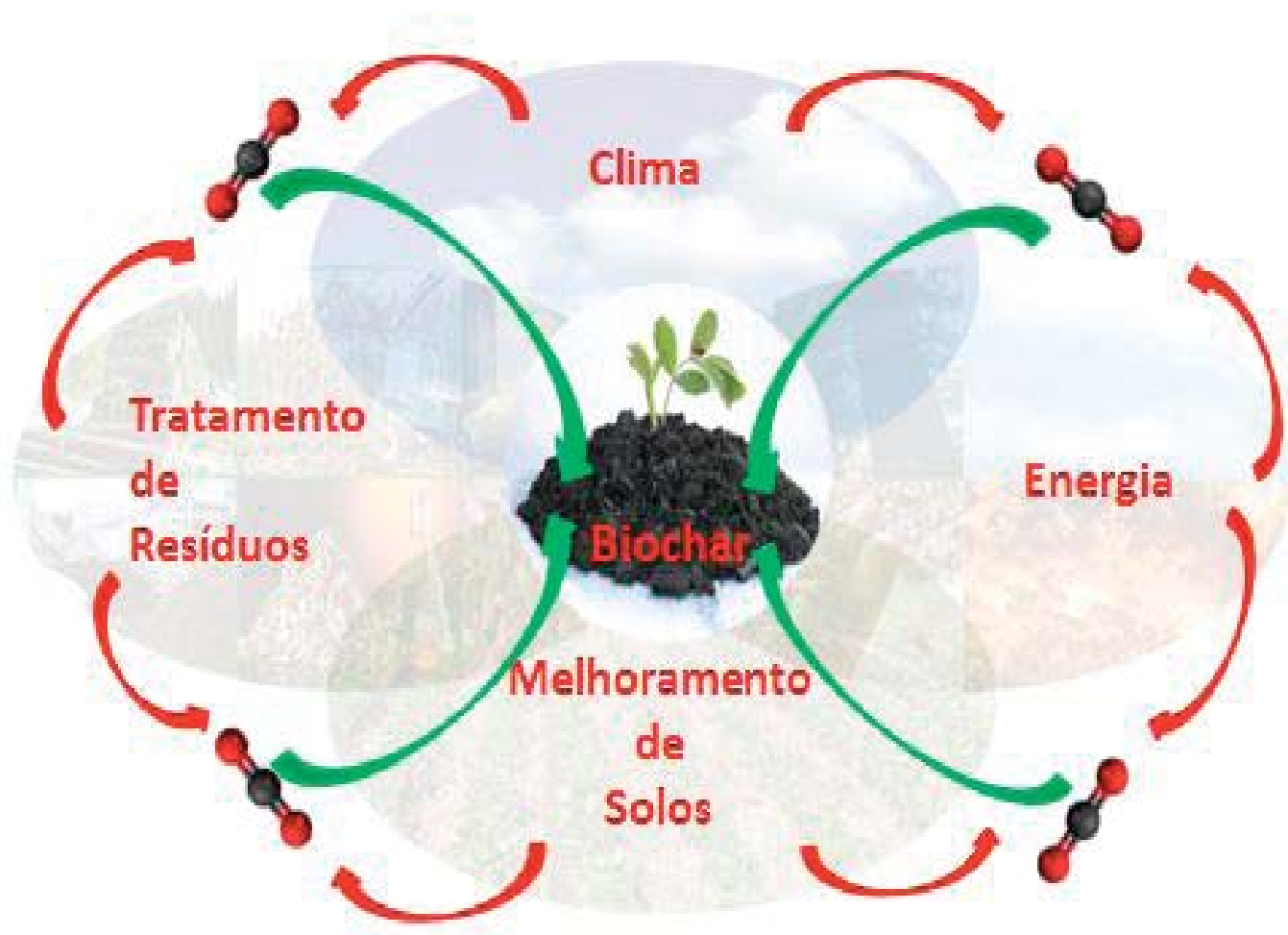




Carlos Manuel da Fonseca Dias

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CO₂ GASOSO EM BIOCARVÃO (BIOCHAR)

Mestrado em Química
Departamento de Química
FCTUC

Setembro de 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

Carlos Manuel da Fonseca Dias

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CO₂ GASOSO EM BIOCARVÃO (BIOCHAR)

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área de especialização em
Química Avançada e Industrial**

Orientação: Prof. Dr. Abílio José Fraga do Nascimento Sobral

Setembro de 2014

Universidade de Coimbra

“The only place where success comes before work is in a dictionary”

Vince Lombardi & Albert Einstein

Agradecimentos

A realização do presente trabalho tornou-se possível devido ao empenho, dedicação e amizade de algumas pessoas que contribuíram para a sua concretização no período de tempo previamente estipulado. Assim, começo por expressar um especial agradecimento ao Professor Doutor Abílio José Fraga do Nascimento Sobral em virtude do seu excelente trabalho de orientação e supervisão desta tese, assim como, pela sua valiosa amizade e pelas inúmeras sugestões e incentivos fornecidos no decurso deste trabalho. A sua excelente qualidade científica e a curiosidade e empenho demonstrados têm inspirado os seus colaboradores nos quais tenho o prazer de estar incluído. Devo ainda o meu sincero e profundo agradecimento à Doutora Joana de Almeida e Silva pela sua amizade e co-orientação desta tese, bem como, pelas excelentes sugestões que me forneceu acerca do modo de proceder à preparação de amostras para a sua utilização em alguns equipamentos usados para os estudos a realizar e pela sua ajuda na disposição de alguns assuntos desta tese. Expresso também a minha profunda e sincera gratidão à Doutora Cláudia T. Arranja por todo o cuidado que sempre me dedicou, bem como, pelos seus valiosos conselhos e por me presentear com a sua amizade em todos os momentos. Agradeço ainda ao Doutor Gerardo Ojeda pela sua amizade e pelo fornecimento das amostras de biochar utilizadas neste trabalho.

O agradecimento que se segue é dirigido a alguns docentes do Departamento de Física da Universidade de Coimbra. Agradeço assim, ao Professor Doutor João Manuel de Sá Campos Gil pela sua amizade e simpatia, bem como, pela disponibilização de um sistema volumétrico de adsorção de gases (Sistema *Sievert*) usado para efectuar estudos de adsorção de CO₂ nas amostras utilizadas. Gostaria também de expressar a minha gratidão à Professora Doutora Manuela Ramos Marques da Silva e ao Doutor Pedro Sidónio Pereira da Silva pela sua amizade e pela disponibilidade dispensada na aquisição dos difractogramas de Raios-X de pó das diversas amostras dos materiais estudados. Agradeço também a preciosa colaboração do Professor Doutor José António de Carvalho Paixão pela sua amizade e pela ajuda na realização de ensaios de Microscopia Electrónica de Varrimento aos referidos materiais em estudo. Dirijo ainda o meu agradecimento ao Professor Doutor Francisco Paulo de Sá Campos Gil pela sua amizade e pela disponibilidade demonstrada na aquisição dos espectros de Fluorescência de Raios-X das amostras estudadas.

Devo ainda um merecido agradecimento ao Grupo de Termodinâmica Molecular do Centro de Química da Universidade de Coimbra nas pessoas da Professora Doutora Maria Ermelinda da Silva Eusébio e do Doutor Ricardo António Esteves Castro pela disponibilização do aparelho de FTIR-ATR usado para efectuar estudos de caracterização física das amostras usadas. Agradeço também ao Professor Doutor Luís Alberto Esteves Batista de Carvalho da

Unidade de Investigação em Química-Física Molecular do Departamento de Química da Universidade de Coimbra pela sua amizade e disponibilidade para a utilização do equipamento de Espectroscopia Vibracional por FTIR-Transmissão e Raman de Dispersão.

Agradeço ainda à Professora Doutora Maria da Graça Bomtempo Vaz Rasteiro na qualidade de Professora do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra pela sua amizade, assim como, pela disponibilização do equipamento de Espectrometria de Difrakção Laser usado para a determinação da distribuição do tamanho de partículas nas amostras analisadas.

Dirijo um claro agradecimento aos meus colegas e amigos de laboratório que partilharam comigo os seus momentos de trabalho e lazer durante este período. Assim, agradeço à Mestre Arona Figueiroa Pires, à Mestre Mariana Nobre Ribeiro, à Dr^a. Carla S. Almeida e à Dr^a. Joana Daniela Ramos Costa, bem como, ao Doutor Avula Balakrishna, ao Doutor Mohammad Younus Wani, ao Doutor Santosh Kumar, ao Doutor Balu Krishnakumar, ao Doutor Rahul Krishna, ao Mestre Valdemar Domingos e ao Mestre Edivagner Ribeiro. Devo ainda um agradecimento especial aos meus pais, Teresa Maria Henriques da Fonseca Dias e Manuel de Passos Alves da Costa Dias pelo cuidado e apoio incondicional manifestado e cujos incentivos conduziram à realização de toda a minha formação académica que culmina na apresentação do presente trabalho.

Agradeço também o apoio do projecto SOCARRAT (contracto ALG2009-12343) do Ministério Espanhol da Ciência e Inovação conducente à obtenção das amostras de biochar cedidas pelo Doutor Gerardo Ojeda.

Por fim, agradeço ao Centro de Química da Universidade de Coimbra através do Programa Estratégico PEst-C/QUI/UI0313/2011 da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, bem como, ao Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional–QREN–COMPETE pelo suporte financeiro fornecido ao abrigo dos projectos PTDC/AAC-CLI/098308/2008 e PTDC/AAC-CLI/118092/2010 da Fundação para a Ciência e a Tecnologia.



Índice

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1 INTRODUÇÃO	2
1.1 O CO ₂ COMO POLUENTE OU O CO ₂ MATÉRIA-PRIMA NA PERSPECTIVA AGRÍCOLA E INDUSTRIAL?	2
1.2 DIÓXIDO DE CARBONO, CO ₂ : UMA DESCRIÇÃO TERMODINÂMICA	2
1.3 CO ₂ : AQUECIMENTO GLOBAL E EFEITO DE ESTUFA	3
1.4 ESTRATÉGIAS DE REDUÇÃO DOS GASES DE EFEITO DE ESTUFA: CAPTURA E CONVERSÃO DE CO ₂	9
1.5 MATERIAIS SINTÉTICOS PARA CAPTURA E CONVERSÃO DE CO ₂	19
1.6 MATERIAIS NATURAIS PARA ADSORÇÃO DE CO ₂	25
1.7 BIOCHAR: ESTRUTURA, COMPOSIÇÃO E APLICAÇÕES	25
1.8 O FENÓMENO DE ADSORÇÃO EM MATERIAIS SÓLIDOS	29
1.9 BASES MOLECULARES DO FENÓMENO DE ADSORÇÃO DE CO ₂	35
1.9.1 <i>Efeitos Indutivos na Interação entre CO₂ e o material adsorvente</i>	37
1.9.1.1 Efeito de Substituente Halogénio	37
1.9.1.2 Efeito de Substituente Alquilo (Metilo)	45
1.9.2 <i>Efeitos de Polaridade e de Acidez na Interação entre CO₂ e o material adsorvente</i>	53
1.9.2.1 Efeito de Substituente Polar	54
1.9.2.2 Efeito de Substituente Ácido	60
1.9.3 <i>Efeito de Confinamento</i>	67
CAPÍTULO II - OBJECTIVOS E PLANO DE TRABALHO	69
2 OBJECTIVO: ESTUDO DA RELAÇÃO ENTRE A NATUREZA DO BIOCHAR E A SUA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO₂	70
CAPÍTULO III – SECÇÃO EXPERIMENTAL	73
3 SECÇÃO EXPERIMENTAL	74
3.1 ORIGEM DAS AMOSTRAS DE BIOCHAR ANALISADAS	74
3.2 PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES	76
3.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CO ₂	76
3.3.1 <i>Determinação das Curvas de Humidificação da Amostra</i>	76
3.3.2 <i>O sistema Sievert</i>	77
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ANALISADAS	84
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
4 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE BIOCHAR	87
4.1.1 <i>Determinação das Isotérmicas de Adsorção de CO₂</i>	87
4.1.2 <i>Bases físicas e morfológicas da adsorção diferencial de amostras de biochar PG e biochar FL: Estudo Comparativo.</i>	88
4.1.2.1 Caracterização Interpretativa de Amostras de Biochar PG vs Biochar FL por LDS	89
4.1.2.2 Caracterização Interpretativa de Amostras de Biochar PG vs Biochar FL por SEM	92
4.1.2.3 Caracterização Interpretativa de Amostras de Biochar PG vs Biochar FL por XRD	95
4.1.2.4 Caracterização Interpretativa de Amostras de Biochar PG vs Biochar FL por XRF	97
4.1.2.5 Caracterização Interpretativa de Amostras de Biochar PG vs Biochar FL por FTIR-ATR	103
4.1.2.6 Caracterização Interpretativa de Amostras de Biochar PG vs Biochar FL por FTIR-Transmissão	104

4.1.2.7	Caracterização Interpretativa de Amostras de Biochar PG vs Biochar FL por Espectroscopia de Infravermelho de Raman	109
4.1.3	<i>Efeito de aditivos fertilizantes no desempenho de dois tipos de biochar</i>	113
4.1.3.1	Determinação das Isotérmicas de Adsorção de CO ₂ : Biochar PG vs Biochar PG Aditivado	113
4.1.3.2	Determinação das Isotérmicas de Adsorção de CO ₂ : Biochar FL vs Biochar FL Aditivado	115
4.1.3.3	Caracterização de Amostras de Biochar por SEM: Biochar PG vs Biochar PG aditivado	117
4.1.3.4	Caracterização de Amostras de Biochar por SEM: Biochar FL vs Biochar FL aditivado	119
4.1.3.5	Caracterização de Amostras de Biochar por XRD: Biochar PG vs Biochar PG aditivado	121
4.1.3.6	Caracterização de Amostras de Biochar por XRD: Biochar FL vs Biochar FL aditivado	124
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS		126
5	CONCLUSÕES	127
5.1	COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DE BIOCHAR NA CAPTURA DE CO ₂	127
5.2	PERSPECTIVAS FUTURAS	127
REFERÊNCIAS		129

Índice de Figuras

FIGURA 1-1 DIAGRAMA TERMODINÂMICO PRESSÃO-VOLUME-TEMPERATURA (PVT) DA SUBSTÂNCIA PURA CO ₂ (ADAPTADO DE [4]).	3
FIGURA 1-2 A CONCENTRAÇÃO DE CO ₂ NA ATMOSFERA NUMA ESTAÇÃO DE MEDIÇÃO LOCALIZADA PRÓXIMO DO TOPO DE MAUNA LOA, HAVAI ENTRE 1958 E 2014 (ADAPTADO DE [14]).	8
FIGURA 1-3 OPÇÕES DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO EXISTENTES NA TERRA (RESERVATÓRIOS DE ÓLEO E GÁS, FORMAÇÕES PROFUNDAS QUE CONTÊM ÁGUA SALINA E DEPÓSITOS PROFUNDOS DE CARVÃO) (ADAPTADO DE [1] E [19]).	10
FIGURA 1-4 OPÇÕES DE ARMAZENAMENTO OCEÂNICO EXISTENTES NA TERRA (“TIPO DISSOLUÇÃO” E “TIPO LAGO”) (ADAPTADO DE [1]).	11
FIGURA 1-5 MAPA DE LOCAIS DE EMISSÃO, FORMAÇÕES SALINAS, CAMPOS DE GÁS, E CAMPOS DE ÓLEO PARA CAPTURA DE CO ₂ NO NORTE DA EUROPA (ADAPTADO DE [21]).	13
FIGURA 1-6 PROJECTOS DE UNIDADES DE CCS PLANEADOS ATÉ 2020 DE ACORDO COM A PROVENIÊNCIA DA FONTE EMISSORA DE CO ₂ E COM A TECNOLOGIA DE CAPTURA E ARMAZENAMENTO PREVISTA (ADAPTADO DE [21]).	13
FIGURA 1-7 ESQUEMA DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE ENERGIA DE QUEIMA DE CARVÃO PULVERIZADO COM UM SISTEMA DE CAPTURA DE CO ₂ DE PÓS-COMBUSTÃO BASEADO EM AMINAS E OUTROS SISTEMAS DE CONTROLO DE EMISSÕES (ADAPTADO DE [1]).	14
FIGURA 1-8 ESQUEMA DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE ENERGIA DE QUEIMA DE CARVÃO PULVERIZADO POR UM SISTEMA DE CAPTURA POR OXI-COMBUSTÍVEL (ADAPTADO DE [1]).	14
FIGURA 1-9 ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UM PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO MOSTRANDO OPÇÕES COM CAPTURA DE CO ₂ E PRODUÇÃO DE ELECTRICIDADE, HIDROGÉNIO E OUTROS PRODUTOS QUÍMICOS POR UM SISTEMA DE CAPTURA DE PRÉ-COMBUSTÃO (ADAPTADO DE [1]).	15
FIGURA 1-10 FLUXOGRAMA PARA CAPTURA DE CO ₂ POR ABSORÇÃO E ADSORÇÃO (ADAPTADO DE [22]).	17
FIGURA 1-11 CONVERSÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO EM VÁRIOS PRODUTOS QUÍMICOS (ADAPTADO DE [54]).	19
FIGURA 1-12 PRIMEIRA TENTATIVA DE HIERARQUIA DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO E ESTRUTURAS ORGANOMETÁLICAS. OS DESCRITORES DO ÚLTIMO NÍVEL SÃO OPCIONAIS E NÃO MUTUAMENTE EXCLUSIVOS (ADAPTADO DE [63]).	23
FIGURA 1-13 SEGUNDA TENTATIVA DE HIERARQUIA DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO E ESTRUTURAS ORGANOMETÁLICAS COM CÓDIGOS DE TOPOLOGIA DE TRÊS LETRAS. OS DESCRITORES DO ÚLTIMO NÍVEL SÃO OPCIONAIS E NÃO MUTUAMENTE EXCLUSIVOS (ADAPTADO DE [63]).	23
FIGURA 1-14 VARIAÇÃO DA ESTRUTURA IDEAL DE BIOCHAR COM A TEMPERATURA E O PROCESSO DE PRODUÇÃO: (A) PROPORÇÃO AUMENTADA DE CARBONO AROMÁTICO, ALTAMENTE DESORDENADO EM MASSA AMORFA; (B) FOLHAS DE CARBONO AROMÁTICO CONJUGADO EM CRESCIMENTO; (C) ESTRUTURA GRAFÍTICA TRIDIMENSIONAL (ADAPTADO DE [84]).	28
FIGURA 1-15 TIPOS DE ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO (ADAPTADO DE [62]).	33
FIGURA 1-16 TIPOS DE HISTERESE DAS ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO (ADAPTADO DE [62]).	34
FIGURA 1-17 CONFIGURAÇÃO MAIS ESTÁVEL DO COMPLEXO MOLECULAR C ₆ H ₆ ---CO ₂ OPTIMIZADO POR DFT (ADAPTADO DE [94]).	36
FIGURA 1-18 CONFORMAÇÕES MAIS ESTÁVEIS DO COMPLEXO MOLECULAR C ₆ H ₂ F ₄ ---CO ₂ OPTIMIZADO POR DFT (ADAPTADO DE [94]).	39
FIGURA 1-19 CONFORMAÇÕES MAIS ESTÁVEIS DO COMPLEXO MOLECULAR C ₆ H ₅ Cl---CO ₂ OPTIMIZADO POR DFT (ADAPTADO DE [94]).	41
FIGURA 1-20 CONFORMAÇÕES MAIS ESTÁVEIS DO COMPLEXO MOLECULAR C ₆ H ₅ Br---CO ₂ OPTIMIZADO POR DFT (ADAPTADO DE [94]).	43
FIGURA 1-21 CONFORMAÇÕES MAIS ESTÁVEIS DO COMPLEXO MOLECULAR C ₆ H ₄ Br ₂ ---CO ₂ OPTIMIZADO POR DFT (ADAPTADO DE [94]).	45
FIGURA 1-22 CONFORMAÇÕES MAIS ESTÁVEIS DO COMPLEXO MOLECULAR C ₆ H ₅ CH ₃ ---CO ₂ OPTIMIZADO POR DFT (ADAPTADO DE [94]).	47

FIGURA 1-23 CONFORMAÇÕES MAIS ESTÁVEIS DO COMPLEXO MOLECULAR $C_6H_4(CH_3)_2 \cdots CO_2$ OPTIMIZADO POR DFT (ADAPTADO DE [94]).....	49
FIGURA 1-24 CONFORMAÇÕES MAIS ESTÁVEIS DO COMPLEXO MOLECULAR $C_6H_2(CH_3)_4 \cdots CO_2$ OPTIMIZADO POR DFT (ADAPTADO DE [94]).....	52
FIGURA 1-25 GRÁFICO DE DISPERSÃO DA ENERGIA DE LIGAÇÃO DOS DIFERENTES TIPOS DE COMPLEXOS MOLECULARES COM CO_2 . NO EIXO DAS ABCISSAS INDICA-SE OS LIGANDOS E AS DIFERENTES CONFIGURAÇÕES A ESTES ASSOCIADAS. AS DIFERENTES CLASSES DE INTERAÇÕES NOS COMPLEXOS MOLECULARES ESTÃO IDENTIFICADAS POR CAIXAS COLORIDAS (ADAPTADO DE [94]).....	53
FIGURA 1-26 CONFORMAÇÕES MAIS ESTÁVEIS DO COMPLEXO MOLECULAR $C_6H_5NO_2 \cdots CO_2$ OPTIMIZADO POR DFT (ADAPTADO DE [98]).....	55
FIGURA 1-27 CONFORMAÇÕES MAIS ESTÁVEIS DO COMPLEXO MOLECULAR $C_6H_5NH_2 \cdots CO_2$ OPTIMIZADO POR DFT (ADAPTADO DE [98]).....	58
FIGURA 1-28 CONFORMAÇÕES MAIS ESTÁVEIS DO COMPLEXO MOLECULAR $C_6H_5(OH)_2 \cdots CO_2$ OPTIMIZADO POR DFT (ADAPTADO DE [98]).....	60
FIGURA 1-29 CONFORMAÇÕES MAIS ESTÁVEIS DO COMPLEXO MOLECULAR $C_6H_5SO_3H \cdots CO_2$ OPTIMIZADO POR DFT (ADAPTADO DE [98]).....	63
FIGURA 1-30 CONFORMAÇÕES MAIS ESTÁVEIS DO COMPLEXO MOLECULAR $C_6H_5COOH \cdots CO_2$ OPTIMIZADO POR DFT (ADAPTADO DE [98]).....	66
FIGURA 1-31 GRÁFICO DE DISPERSÃO DA ENERGIA DE LIGAÇÃO DOS DIFERENTES TIPOS DE COMPLEXOS MOLECULARES COM CO_2 . NO EIXO DAS ABCISSAS INDICA-SE OS LIGANDOS E AS DIFERENTES CONFIGURAÇÕES A ESTES ASSOCIADAS. AS DIFERENTES CLASSES DE INTERAÇÕES NOS COMPLEXOS MOLECULARES ESTÃO IDENTIFICADAS POR CAIXAS COLORIDAS (ADAPTADO DE [98]).....	67
FIGURA 2-1 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS DUAS SITUAÇÕES EXTREMAS ASSOCIADAS À PRODUÇÃO DOS TIPOS DE BIOCHAR UTILIZADOS.	70
FIGURA 2-2 FLUXOGRAMA DO OBJECTIVO E PLANO DE TRABALHO PROPOSTO PARA A PRESENTE TESE.	71
FIGURA 3-1 PROVENIÊNCIA DAS AMOSTRAS DE BIOCHAR PG (VERMELHO E VERDE) E BIOCHAR FL (AZUL) ANALISADAS.	75
FIGURA 3-2 - SISTEMA VOLUMÉTRICO DE ADSORÇÃO DE CO_2 (SISTEMA <i>SIEVERT</i>). (FOTOGRAFIA DO LADO ESQUERDO): VÁLVULAS DE OPERAÇÃO DO SISTEMA E CÂMARA DE COLOCAÇÃO DA AMOSTRA; (FOTOGRAFIA DO LADO DIREITO): APARELHOS AUXILIARES DE MEDIDA (ADAPTADO DE [104]).	77
FIGURA 3-3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EQUIPAMENTO DE ADSORÇÃO DE CO_2 (SISTEMA <i>SIEVERT</i>) (ADAPTADO DE [104]).	80
FIGURA 3-4 - CÂMARA PARA INTRODUÇÃO DA AMOSTRA E RESPECTIVAS PEÇAS DE MONTAGEM (ADAPTADO DE [104]).	81
FIGURA 3-5 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DO PROCESSO DE CARGA (EM CIMA) E DESCARGA (EM BAIXO). NA CARGA $P_{IT} > P_{IC}$, E NA DESCARGA $P_{IT} < P_{IC}$ (ADAPTADO DE [104]).	82
FIGURA 3-6 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DAS ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO/DESADSORPÇÃO DE CO_2 DA CÂMARA NA AUSÊNCIA DE AMOSTRA, ATÉ 5 BAR (ADAPTADO DE [104]).	82
FIGURA 3-7 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DAS ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO/DESADSORPÇÃO DE CO_2 DA CÂMARA NA AUSÊNCIA DE AMOSTRA USANDO UM ANEL DE COBRE COM MOLYKOTE [®] 83	83
FIGURA 4-1 COMPARAÇÃO DAS ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE CO_2 DE UMA AMOSTRA DE BIOCHAR DE PINHO GASEIFICADO, BIOCHAR PG VS ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE CO_2 DE UMA AMOSTRA DE BIOCHAR DE LAMA DE ÁGUAS RESIDUAIS, BIOCHAR FL.....	88
FIGURA 4-2 ESPECTRO DE DIFRAÇÃO LASER DE UMA AMOSTRA DE BIOCHAR DE PINHO GASEIFICADO, BIOCHAR PG.	89
FIGURA 4-3 ESPECTRO DE DIFRAÇÃO LASER DE UMA AMOSTRA DE BIOCHAR DE LAMA DE ÁGUAS RESIDUAIS, BIOCHAR FL. 90	90
FIGURA 4-4 MICROFOTOGRAFIAS DE SEM DE AMOSTRA DE BIOCHAR PG ORIGINAL; (A) AMPLIAÇÃO DE 1000x; (B) AMPLIAÇÃO DE 2000x; (C) AMPLIAÇÃO DE 3000x; (D) AMPLIAÇÃO DE 5000x.	93
FIGURA 4-5 MICROFOTOGRAFIAS DE SEM DE AMOSTRA DE BIOCHAR FL ORIGINAL; (A) AMPLIAÇÃO DE 400x; (B) AMPLIAÇÃO DE 1500x; (C) AMPLIAÇÃO DE 2230x; (D) AMPLIAÇÃO DE 6000x.	94
FIGURA 4-6 DIFRACTOGRAMA DE RAIOS-X DE PÓ DE: (A) AMOSTRA DE BIOCHAR DE PINHO GASEIFICADO, BIOCHAR PG VS (B) AMOSTRA DE BIOCHAR DE LAMA DE ÁGUAS RESIDUAIS, BIOCHAR FL, ANTES DO ENSAIO DE ADSORÇÃO DE CO_2 . .96	96

FIGURA 4-7 RESULTADOS OBTIDOS DA TÉCNICA ANALÍTICA DE XRF, A ALTA ENERGIA (50kV) – (B), E A BAIXA ENERGIA – (C), PARA UMA AMOSTRA ALEATÓRIA DE BIOCHAR PG: (A) MICROFOTOGRAFIA DA PARTÍCULA-ALVO (DIMENSÕES DA IMAGEM: [X,Y] = [66.00 MM X 49.50 MM]); (B) E (C) ESPECTRO DE XRF.	99
FIGURA 4-8 RESULTADOS OBTIDOS DA TÉCNICA ANALÍTICA DE XRF, A ALTA ENERGIA (50kV) – (B), E A BAIXA ENERGIA – (C), PARA UMA AMOSTRA ALEATÓRIA DE BIOCHAR FL: (A) MICROFOTOGRAFIA DA PARTÍCULA-ALVO (DIMENSÕES DA IMAGEM: [X,Y] = [66.00 MM X 49.50 MM]); (B) ESPECTRO DE XRF.	101
FIGURA 4-9 ESPECTRO DE INFRAVERMELHO (FTIR-TRANSMISSÃO) DE UMA AMOSTRA DE BIOCHAR DE PINHO GASEIFICADO, BIOCHAR PG.	107
FIGURA 4-10 ESPECTRO DE INFRAVERMELHO (FTIR-TRANSMISSÃO) DE UMA AMOSTRA DE BIOCHAR DE LAMA DE ÁGUAS RESIDUAIS, BIOCHAR FL.	109
FIGURA 4-11 ESPECTRO DE INFRAVERMELHO (RAMAN) DE UMA AMOSTRA DE BIOCHAR DE PINHO GASEIFICADO, BIOCHAR PG.	110
FIGURA 4-12 MICROFOTOGRAFIAS DE UMA AMOSTRA DE BIOCHAR PG SUJEITA A DEGRADAÇÃO DURANTE O PERÍODO DE AQUISIÇÃO DO RESPECTIVO ESPECTRO DE RAMAN. (A) ANTES DA ACTIVAÇÃO DO LASER; (B) APÓS A ACTIVAÇÃO DO LASER ($\Delta T < 10$ s); NOTA: A CIRCUNFERÊNCIA A VERMELHO INDICA O RESPECTIVO LOCAL DE ANÁLISE DA AMOSTRA DE BIOCHAR PG.	110
FIGURA 4-13 ESPECTRO DE INFRAVERMELHO (RAMAN) DE UMA AMOSTRA DE BIOCHAR DE LAMA DE ÁGUAS RESIDUAIS, BIOCHAR FL.	111
FIGURA 4-14 MICROFOTOGRAFIAS DE UMA AMOSTRA DE BIOCHAR FL SUJEITA A DEGRADAÇÃO DURANTE O PERÍODO DE AQUISIÇÃO DO RESPECTIVO ESPECTRO DE RAMAN. (A) ANTES DA ACTIVAÇÃO DO LASER; (B) APÓS A ACTIVAÇÃO DO LASER ($\Delta T < 10$ s); NOTA: A CIRCUNFERÊNCIA A VERMELHO INDICA O RESPECTIVO LOCAL DE ANÁLISE DA AMOSTRA DE BIOCHAR FL.	112
FIGURA 4-15 ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE CO ₂ DE UMA AMOSTRA DE BIOCHAR DE PINHO GASEIFICADO, BIOCHAR PG VS ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE CO ₂ AMOSTRAS DE BIOCHAR DE PINHO GASEIFICADO ADITIVADO COM: (A) KNO ₃ , BIOCHAR PG_KNO ₃ ; (B) NH ₄ NO ₃ , BIOCHAR PG_NH ₄ NO ₃ ; (C) UREIA, BIOCHAR PG_UREIA.	115
FIGURA 4-16 ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE CO ₂ DE UMA AMOSTRA DE BIOCHAR DE LAMA DE ÁGUAS RESIDUAIS, BIOCHAR FL VS ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE CO ₂ UMA AMOSTRA DE BIOCHAR DE LAMA DE ÁGUAS RESIDUAIS ADITIVADO COM: (A) KNO ₃ , BIOCHAR FL_KNO ₃ ; (B) NH ₄ NO ₃ , BIOCHAR FL_NH ₄ NO ₃ ; (C) UREIA, BIOCHAR FL_UREIA.	117
FIGURA 4-17 MICROFOTOGRAFIAS DE SEM DE AMOSTRA DE BIOCHAR DE PINHO GASEIFICADO ORIGINAL ADITIVADO COM: (A) KNO ₃ , BIOCHAR PG_KNO ₃ : AMPLIAÇÃO DE 3000x; (B) NH ₄ NO ₃ , BIOCHAR PG_NH ₄ NO ₃ : AMPLIAÇÃO DE 3000x; (C) UREIA, BIOCHAR PG_UREIA: AMPLIAÇÃO DE 1000x.	118
FIGURA 4-18 MICROFOTOGRAFIAS DE SEM DE AMOSTRA DE BIOCHAR DE LAMA DE ÁGUAS RESIDUAIS ORIGINAL ADITIVADO COM: (A) KNO ₃ , BIOCHAR FL_KNO ₃ : AMPLIAÇÃO DE 2000x; (B) NH ₄ NO ₃ , BIOCHAR FL_NH ₄ NO ₃ : AMPLIAÇÃO DE 2000x; (C) UREIA, BIOCHAR FL_UREIA: AMPLIAÇÃO DE 2000x.	119
FIGURA 4-19 DIFRACTOGRAMA DE RAIOS-X DE PÓ DE UMA AMOSTRA DE BIOCHAR DE PINHO GASEIFICADO ORIGINAL ADITIVADO COM: (A) KNO ₃ , BIOCHAR_PG_KNO ₃ ; (B) NH ₄ NO ₃ , BIOCHAR_PG_NH ₄ NO ₃ ; (C) UREIA, BIOCHAR_PG_UREIA, ANTES DO ENSAIO DE ADSORÇÃO DE CO ₂	122
FIGURA 4-20 DIFRACTOGRAMA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE PÓ DE UMA AMOSTRA DE BIOCHAR DE LAMA DE ÁGUAS RESIDUAIS ORIGINAL ADITIVADO COM: (A) KNO ₃ , BIOCHAR_FL_KNO ₃ ; (B) NH ₄ NO ₃ , BIOCHAR_FL_NH ₄ NO ₃ ; (C) UREIA, BIOCHAR_FL_UREIA, ANTES DO ENSAIO DE ADSORÇÃO DE CO ₂	124

Índice de Tabelas

TABELA 1-1 TEMPO DE RESIDÊNCIA E COMPOSIÇÃO MÉDIA DE ALGUNS GASES NA ATMOSFERA (ADAPTADO DE [6]).....	7
TABELA 1-2 PRINCIPAIS PROJECTOS DE DESENVOLVIMENTO DE UNIDADES DE CCS ATÉ 2020 (ADAPTADO DE [20]).	12
TABELA 1-3 DISTRIBUIÇÃO DAS FRACÇÕES PRODUZIDAS DE PRODUTOS DOS PROCESSOS DE PIRÓLISE DE MATERIAL VEGETAL (ADAPTADO DE [87]).....	27
TABELA 1-4 COMPARAÇÃO ENTRE ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA (ADAPTADO DE [62]).	30
TABELA 3-1 PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE BENEDICT-WEBB-RUBIN (BWR) PARA CO ₂ GASOSO UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE QUÍMICA DE CO ₂ ADSORVIDA EM CADA EXPERIÊNCIA REALIZADA NO SISTEMA <i>SIEVERT</i> (ADAPTADO DE [105], [106]).	78
TABELA 3-2 PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE BEATTIE-BRIDGEMAN (BB) PARA HÉLIO (He) GASOSO UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DO VOLUME MORTO EM CADA EXPERIÊNCIA REALIZADA NO SISTEMA <i>SIEVERT</i> (ADAPTADO DE [105], [106]).	79

Abreviaturas

BE	Energia de Ligação de dímeros CO ₂ -Ligando (da expressão inglesa <i>Binding Energy</i>)
BET	Isotérmica de Adsorção de Brunnauer-Emmett-Teller
CCD	Dispositivo de Carga Acoplada (da expressão inglesa <i>Charge Coupled Device</i>)
CCS	Captura e Armazenamento de Carbono - (da expressão inglesa <i>Carbon Capture & Storage</i>)
COF	Estrutura Orgânica Covalente (da expressão inglesa <i>Covalent-Organic Framework</i>)
cps	Medida de Intensidade de Radiação – contagens por segundo (da expressão inglesa <i>counts per second</i>)
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (da expressão inglesa <i>Density Functional Theory</i>)
ESA	Processo de Adsorção de Energia Eléctrica Variável (da expressão inglesa <i>Electric Swing Adsorption</i>)
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
eV	Unidade de Energia – “electrão-Volt”
FL	Biochar de Lama de Esgoto de ETAR - (da expressão catalã <i>Fango Lento</i>)
FTIR-ATR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier em Modo de Reflectância Total Atenuada (da expressão inglesa <i>Fourier Transform Infrared – Attenuated Total Reflectance</i>)
FTIR-Transmissão	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier em Modo de Transmissão (da expressão inglesa <i>Fourier Transform Infrared – Transmission Mode</i>)
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado (da expressão inglesa <i>Generalized Gradient Approximation</i>)
GOF	Estrutura de Óxido de Grafeno (da expressão inglesa <i>Graphene-Oxide Framework</i>)
IUPAC	União Internacional para a Química Pura e Aplicada (da expressão inglesa <i>International Union for Pure and Applied Chemistry</i>)
LDS	Espectrometria de Difracção Laser - (da expressão inglesa <i>Laser Diffraction Spectrometry</i>)
LP	Par de electrões não-ligantes (da expressão inglesa <i>Lone-Pair</i>)
MCT	Detector de Mercúrio-Cádmio-Telúrio para Espectroscopia de Infravermelho

	por Transformada de Fourier em Modo de Transmissão
MOF	Estrutura Organometálica (da expressão inglesa <i>Metal-Organic Framework</i>)
MP2	Método Perturbacional <i>ab initio post-Hartree-Fock</i> de Møller-Plesset de segunda ordem
PG	Biochar de Pinho Gaseificado - (da expressão catalã <i>Piño Gaseificado</i>)
PSA	Processo de Adsorção de Pressão Variável (da expressão inglesa <i>Pressure Swing Adsorption</i>)
PW91/DNP	Funcional DFT GGA de Perdew-Wang desenvolvido em 1991 com bases de funções numéricas duplas com polarização (da expressão inglesa <i>Double Numerical plus Polarization basis set</i>)
SEM	Microscopia Electrónica de Varrimento - (da expressão inglesa <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
TSA	Processo de Adsorção de Temperatura Variável (da expressão inglesa <i>Temperature Swing Adsorption</i>)
VSA	Processo de Adsorção de Vácuo Variável (da expressão inglesa <i>Vacuum Swing Adsorption</i>)
XRPD ou XRD	Difracção de Raios-X de pó - (da expressão inglesa <i>X-Ray Powder Diffraction</i>)
XRF	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X - (da expressão inglesa <i>X-Ray Fluorescence</i>)

Resumo

Os elevados níveis actuais da concentração de CO₂ na atmosfera terrestre constituem um enorme motivo de preocupação das populações e dos governos da maioria das nações a nível mundial. O seu efeito na alteração das condições de equilíbrio da natureza manifesta-se na promoção do fenómeno de efeito de estufa cuja consequência é traduzida no aquecimento global do planeta. Assim, a comunidade científica mundial coloca uma importância fulcral na procura de soluções para a resolução deste problema ambiental com a máxima urgência possível.

Neste sentido, verifica-se que diversos investigadores têm focado o seu esforço e dedicação profissional na procura de materiais capazes de promover a remoção de CO₂ da atmosfera terrestre podendo ainda funcionar como filtros ambientais na prevenção de emissões de gases de efeito de estufa em unidades industriais e terrenos agrícolas. No entanto, um dos principais desafios colocados ao sucesso desta iniciativa resulta da necessidade de viabilidade económica dos sistemas de captura e dos materiais desenvolvidos para o fim mencionado. Neste sentido, surge o interesse pela utilização de materiais naturais com características muito promissoras para a sua aplicação como sequestradores de CO₂ e de outros gases de efeito de estufa. Deste modo, entre os diversos materiais naturais existentes, o biochar assume-se como uma alternativa natural e pouco dispendiosa e cujas propriedades físicas e químicas têm evidenciado uma enorme capacidade de captura e sequestro de CO₂ em simultâneo com uma grande aplicabilidade agrícola.

O uso de biochar na melhoria da produtividade agrícola acresce valor a este processo de Captura e Armazenamento de Carbono (*Carbon Capture and Storage*, CCS) representando a aplicação mais antiga deste material, visando o seu uso como aditivo agrícola, controlador de pragas, suporte de protecção à microflora e microfauna dos ecossistemas do solo e como corrector químico do pH deste último.

Assim, o objectivo deste trabalho baseia-se no preenchimento de uma lacuna no conhecimento das vantagens de utilização deste material natural para a mitigação das alterações climáticas. Neste sentido, o presente trabalho dirige-se ao estudo da capacidade de adsorção de CO₂ em duas amostras de biochar provenientes de fontes de biomassa totalmente distintas: madeira de pinheiro e choupo (amostra de biochar PG) e lamas de digestores anaeróbios de uma Estação de Tratamento de Águas Residuais, ETAR (amostra de biochar FL). No sentido de ampliar o âmbito deste trabalho procedeu-se ainda ao estudo das amostras de biochar acima indicadas após a adição de diferentes fertilizantes vulgarmente utilizados na prática agrícola e que poderiam alterar a capacidade de cada tipo de biochar para a captura e o sequestro de CO₂ no solo.

A discussão centrou-se pois na interpretação das diferenças na capacidade de adsorção de CO₂ dos dois tipos de biochar utilizados em função da sua natureza morfológica, bem como, da sua cristalinidade, composição química e presença de grupos funcionais. De modo a compreender e interpretar o comportamento das diferentes amostras de biochar utilizadas procedeu-se então à caracterização das mesmas com recurso a diversas técnicas analíticas espectroscópicas e microscópicas.

Os principais resultados obtidos da realização deste trabalho permitem afirmar que a natureza dos dois tipos de biochar estudados, (biochar PG e biochar FL), contribui decisivamente para um comportamento distinto das mesmas no que diz respeito à sua capacidade de adsorção de CO₂. Assim, as amostras de biochar PG evidenciam uma capacidade de captura e sequestro de CO₂ muito elevada em comparação com as amostras de biochar FL, sendo que, em ambos os casos, a adição de um fertilizante traduz-se num efeito de redução da capacidade de captura de CO₂ mas à simultânea intensificação da sua capacidade de sequestro do CO₂.

As principais conclusões do trabalho apontam para a selecção do tipo de biochar PG como o melhor material estudado para aplicação em sistemas de captura e sequestro de CO₂. Além disso, a adição de um material fertilizante melhora apenas a sua capacidade de retenção de CO₂. A interpretação dos resultados experimentais obtidos do uso das diversas técnicas analíticas de caracterização destas duas qualidades de biochar foi cuidadosamente realizada e fundamenta a explicação do seu diferente desempenho para a captura e sequestro de CO₂.

De acordo com a finalidade deste trabalho o presente documento encontra-se dividido em seis capítulos. No Capítulo I são enunciadas as características do dióxido de carbono como substância química alvo do estudo a realizar, bem como, as diferentes tecnologias actualmente disponíveis para a remoção de CO₂ de diversas fontes emissoras, tais como, as diferentes indústrias e a própria atmosfera. Neste capítulo procede-se ainda à descrição da origem e natureza do biochar enquanto material natural, assim como, as diferentes técnicas de produção deste tipo de material. O Capítulo II fornece a informação necessária para a completa compreensão do objectivo deste trabalho procedendo-se ainda à descrição do plano de trabalho que lhe está subjacente. O Capítulo III remete para a descrição do procedimento experimental efectuado no decurso da preparação das amostras utilizadas, bem como, na descrição sumária das diversas técnicas e equipamentos utilizados para a caracterização das amostras de biochar analisadas. O Capítulo IV dirige-se à apresentação e discussão dos diversos resultados experimentais obtidos. A discussão destes resultados é baseada na informação extraída da aplicação das diversas técnicas de caracterização analítica por microscopia e espectroscopia, assim como, de algumas fontes bibliográficas da literatura científica recente nos tópicos em causa. Neste capítulo procede-se à interpretação do comportamento do material presente em

todas as amostras de biochar utilizadas no sentido de compreender e explicar as diferenças observadas na capacidade de adsorção de CO₂ pelas mesmas.

Por fim, no Capítulo V estabelecem-se as principais conclusões deste trabalho baseadas na interpretação da análise dos resultados experimentais obtidos e das indicações da literatura existente. Por outro lado, enuncia-se um conjunto de perspectivas futuras do presente trabalho indicando alguns caminhos de investigação a seguir no sentido de aprofundar o conhecimento científico do uso de biochar como material natural de melhoramento da qualidade dos solos e de agente mitigador das alterações climáticas.

Abstract

The current high-level of CO₂ concentration in Earth's atmosphere constitute an huge worry for populations and governments in the majority of world nations. Its effect in changing the natural equilibrium is shown by the phenomenon of greenhouse gas effect which consequence is the global warming of the planet. So, the scientific world community puts a great task in searching for solutions for this environmental problem with maximum urgency.

In this sense, several researchers have been focusing their effort and professional dedication by searching materials able to remove CO₂ from Earth's atmosphere, able still to work like environmental filters for preventing gas emissions which induces greenhouse gas effect in industry agriculture. However, one of the principal challenges put to the success of this initiative result of the necessity of economic viability of the systems of capture and of the materials developed for the mentioned goal. Therefore, the interest in the use of natural materials with promising characteristics for sequestering of CO₂ and of other greenhouse gases. In this way, between several natural existent materials, the biochar is assumed like a not much expensive alternative and whose physical and chemical properties have been showing up an enormous capacity of capture and sequestering of CO₂.

The use of biochar in the improvement of agricultural productivity adds value to this process of CCS, aiming at his use like agricultural additive, pest control, protection to the microflora and microfauna of the ecosystems of the ground and like chemical correctors of the pH of soil. However, there has been an enormous interest in his use like kidnapper of gases of effect of stove with special highlight for the carbon dioxide. So, the objective of this work is based on the filling out of a gap on the knowledge of the advantages of use of this natural material for the mitigation of the climate changes. In this sense, the present work goes to the study of the capacity of CO₂ adsorption in two samples of biochar originating from fountains of biomass totally different: wood of pine and poplar (sample of biochar PG) and muds of anaerobia digesters of a WasteWater Treatment Plant WWTP (sample of biochar FL). In the sense of enlarging the extent of this work one proceeded still to the study of the samples of biochar above indicated after the addition of different fertilizers commonly used in the agricultural practice and that they might intensify the ability of each type of biochar for the capture and the seizure of CO₂ in soil.

The discussion was centered in the interpretation of the differences in the capacity of CO₂ adsorption of two types of biochar used in function of his morphological nature, as well as, of his crystallinity, chemical composition and presence of functional groups. In way to understand and to interpret the behavior of the different samples of biochar used one proceeded

then to the characterization of same with resource to several spectroscopic and microscopic analytical techniques.

The principal results of the realization of this work allow us to say that the nature of two types of biochar studied contributes decisively to a different behavior in what concerns his capacity of CO₂ adsorption. So, the samples of biochar PG shows a very good capacity of capture and sequestering of CO₂, being that, in both cases, the addition of a fertilizer has an effect of reduction of the capacity of capture of CO₂ but, simultaneously intensifies of its capacity to sequester this greenhouse gas.

The main conclusions of the work point to the selection of the type of biochar PG as the best material studied for application in systems of capture and seizure of CO₂. However, the addition of a fertilizing material improves only his capacity of retention of CO₂. The interpretation of the experimental results of the use of several analytical techniques of characterization of these two qualities of biochar was carefully fulfilled and it substantiates the explanation of his different performance for the capture and seizure of CO₂.

In accordance with the finality of this work the present document is divided in six chapters. In Chapter I they are expressed the characteristics of the carbon dioxide like chemical substance target of the study to carry out, as well as, the different technologies at present available for the removal of CO₂ of different industries and the atmosphere itself. In this chapter one proceeds still to the description of the origin and nature of a biochar while natural material, as well as, the different techniques of production of this type of material. Chapter II supplies the necessary information for the complete understanding of the objective of this work proceeding still to the description of the work plan that it is underlying. Chapter III sends for the description of the experimental proceeding effectuated in the course of the preparation of the used samples, as well as, in the summary description of several techniques and equipment used for the characterization of the samples of biochar analyzed. The Chapter IV goes to the presentation and discussion of several experimental obtained results. The discussion of these results is based on the extracted information of the application of several techniques of analytical characterization by microscopy and spectroscopy, as well as, of some bibliographical fountains of the scientific recent literature on the topics in question. In this chapter one proceeds to the interpretation of the behaviour of all the samples of biochar used in the sense of understanding and explaining the differences observed in their own ability for CO₂ adsorption.

Finally, in Chapter V there are established the principal conclusions of this work based on the interpretation of the analysis of the experimental obtained results and of the indications of the existent literature. In this chapter is also expressed a set of future perspectives of the present work indicating some ways for research by using biochar as natural material for quality improvement of soil and also as mitigating agent for climate changes.

Capítulo I - Introdução

1 Introdução

1.1 O CO₂ como poluente ou o CO₂ matéria-prima na perspectiva agrícola e industrial?

O crescente aumento da concentração de gases de efeito de estufa na atmosfera terrestre representa um importante impacto ambiental na alteração das condições climáticas do planeta. Assim, este trabalho centra-se na avaliação do potencial de utilização de alguns materiais naturais como adsorventes ecológicos que contribuam efectivamente para a redução da concentração de gases de efeito de estufa na atmosfera. O processo de produção, bem como, a classificação e caracterização destes materiais realiza-se segundo a aplicação de diversas técnicas que avaliam as propriedades de natureza espectroscópica, microscópica e morfológica dos mesmos permitindo o conhecimento da sua estrutura e composição química que compreende a informação necessária à definição do seu campo de aplicação prática.

No âmbito do presente trabalho estudou-se a capacidade demonstrada por estes materiais para a remoção de dióxido de carbono de uma corrente gasosa de CO₂ puro como modelo atmosférico. A determinação da habilidade destes materiais para promover a adsorção física de dióxido de carbono na sua superfície e interstícios constitui um tópico de enorme interesse na medida em que a remoção deste gás da atmosfera permite desacelerar os efeitos nocivos causados pela ocorrência do fenómeno de efeito de estufa e, consequentemente, limitar as alterações climáticas observadas decorrentes do aquecimento global do planeta.

1.2 Dióxido de Carbono, CO₂: Uma descrição termodinâmica

O dióxido de carbono é um composto químico de dois elementos, carbono e oxigénio na proporção de 1:2 cuja fórmula molecular é CO₂. Esta substância encontra-se presente na atmosfera terrestre em pequenas proporções e constitui um componente vital necessário à sobrevivência de plantas e animais encontrando-se envolvido em processos fotossintéticos e respiratórios [1]. Do ponto de vista geológico, a principal fonte emissora de CO₂ é a actividade vulcânica sendo que este pode ser encontrado na camada atmosférica de menor altitude, a troposfera, pelo facto de constituir um gás mais denso do que o ar, ($d_{\text{CO}_2} = 1,53$ para a referência $d_{\text{ar}} = 1$) [1], [2].

Relativamente às características físicas do dióxido de carbono pode referir-se que este comporta-se como gás de odor ligeiramente irritante em condições de temperatura e pressão

normais. Do ponto de vista termodinâmico, o dióxido de carbono assume-se como substância pura com um ponto triplo à temperatura de $-56,5^{\circ}\text{C}$ e à pressão de 5.1 bar e um ponto crítico para a temperatura crítica de 31.1°C e pressão crítica de 73.9 bar [1]. Outros autores realizaram estudos recentes para o desenvolvimento de novas equações de estado para o dióxido de carbono usando valores mais rigorosos para temperatura e pressão do CO_2 no seu ponto triplo ($T_t=216.58\text{K}$; $P_t=5.18$ bar) e no seu ponto crítico ($T_c=304.21\text{K}$; $P_t=73.825$ bar) [3], [4]. Na **Figura 1-1** pode observar-se um diagrama termodinâmico de Pressão-Volume-Temperatura (PVT) completo correspondente à substância pura de CO_2 [4].

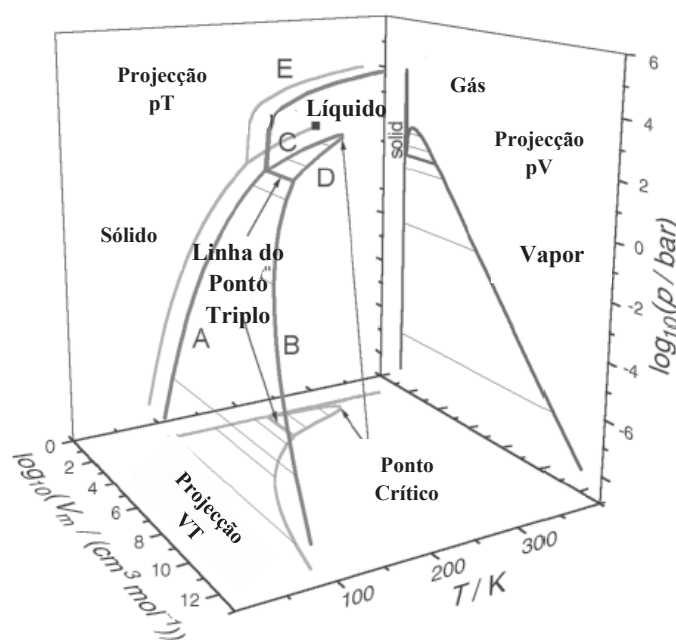


Figura 1-1 Diagrama Termodinâmico Pressão-Volume-Temperatura (pVT) da substância pura CO_2 (adaptado de [4]).

1.3 CO_2 : Aquecimento global e Efeito de estufa

A primeira referência encontrada na literatura científica consultada que reporta a preocupação da comunidade científica relativamente ao papel desempenhado pela elevada concentração de dióxido de carbono atmosférico, CO_2 , no consequente aquecimento global do planeta data de 1896 tendo sido publicado pelo químico sueco Svante Arrhenius (1859-1927). Este trabalho visava a compreensão dos mecanismos pelos quais o Gás Carbónico (CO_2 , como conhecido à data de publicação deste artigo) exercia alguma influência na temperatura global da superfície do planeta Terra [5].

Actualmente, para estudar a natureza dos fenómenos responsáveis pelas alterações climáticas no planeta Terra deve compreender-se que estas resultam de uma dinâmica global

que envolve interações entre a atmosfera, a litosfera e a hidrosfera. Assim, a atmosfera do nosso planeta não é a mesma que ocorreu no passado, visto que, as moléculas e partículas que a formam estão continuamente a ser substituídas em diversos processos de troca. No entanto, verifica-se também alguma estabilidade da mesma, pelo que, não são observadas alterações significativas da sua composição para um período de tempo à escala biológica. Esta aparência constante da atmosfera revela a existência de um estado estacionário muito dependente dos fenómenos naturais que ocorrem na superfície do planeta, tais como, actividade vulcânica, vento, chuva e evaporação de águas superficiais.

Um outro factor que contribui decisivamente para este estado estacionário da composição global da atmosfera remete para a existência de vida na Terra, visto que, os organismos fotossintéticos promovem a transformação de CO₂ atmosférico em compostos orgânicos com geração simultânea de oxigénio que é emitido para a atmosfera e consumido no processo respiratório biológico. Para além do oxigénio, podem ser emitidos outros gases para a atmosfera cuja transformação permite a geração de compostos essenciais à vida. Por simples comparação da composição da atmosfera terrestre em diferentes períodos da História, bem como, com a atmosfera de outros planetas compreende-se a existência de uma forte relação de interdependência entre a vida, a atmosfera, a litosfera e a hidrosfera. Segundo a “hipótese de Gaia” a complexidade dos seres vivos permite a modificação e transformação do planeta na procura das condições ideais do ambiente para a sustentação da vida presente [1]. Um dos efeitos propostos por esta hipótese traduz-se na regulação da temperatura média da superfície do planeta por mecanismos construídos pela vida [6].

Esta hipótese foi primeiramente enunciada e proposta por James Lovelock em 1972 aquando da publicação de um artigo que visava o estabelecimento da íntima relação existente entre a biosfera e os outros compartimentos geológicos da Terra [7]. Mais tarde, o mesmo autor publica uma formulação mais rigorosa desta hipótese baseada em estudos mais aprofundados acerca da evidência de uma homeostasia entre a biosfera e a atmosfera do nosso planeta [8]. É de notar que, a actividade científica deste investigador independente relativa à formulação da Hipótese de Gaia encontra-se publicada em livro como meio pedagógico para a abordagem deste assunto [9].

Os fundamentos desta hipótese que, actualmente, é já considerada uma teoria assentam no facto de que a superfície terrestre mantém as condições de habitabilidade por intermédio de mecanismos de retroalimentação auto-regulados envolvendo organismos intimamente relacionados com o seu ambiente. Assim, o conceito base da Hipótese de Gaia (como continua ainda a ser conhecida) é fundado em quatro constatações fundamentais acerca do planeta Terra. A primeira constatação respeita à verificação do extremo estado de desequilíbrio termodinâmico devido a actividade biológica no seu meio ainda que a sua composição possa permanecer aproximadamente estável. A segunda constatação reporta-se à adequação das condições

ambientais existentes à superfície do planeta que funcionam como um ponto óptimo de garantia de sobrevivência de organismos superiores. A terceira constatação enunciada por esta hipótese baseia-se na evidência da persistência de vida no planeta Terra por um período que se estende a 3.8 biliões de anos apesar do aumento da luminosidade solar e da variação da intensidade de permuta de matéria com o interior da Terra. Por último, a quarta constatação caracteriza-se pela observação da constante recuperação do sistema Terra a um conjunto de enormes perturbações ambientais [10].

De acordo com uma teoria evolutiva de Gaia, é ainda postulado que os próprios organismos vivos existentes na Terra contribuam para a manutenção do equilíbrio ambiental do planeta segundo um processo de selecção natural através do qual apenas os indivíduos mais aptos são capazes de suportar as oscilações observadas no meio ambiente terrestre. Segundo esta teoria, este processo natural de sistemas biológicos induz alterações dos restantes compartimentos terrestres (atmosfera, hidrosfera e litosfera) no sentido da manutenção das condições ambientais existentes na Terra [11].

Por outro lado, outros investigadores discutem a real necessidade dos fundamentos subjacentes à Hipótese de Gaia para relacionar a ecologia do planeta Terra com a evolução dos seres vivos que compõem a sua biosfera [12]. A necessidade de modelos fidedignos e do desenvolvimento de uma teoria de Gaia mais completa continuam a ser os principais tópicos de investigação nesta área da biogeoquímica ambiental.

Para além disto, a acção humana na alteração da composição da atmosfera teve início durante a Revolução Industrial e tem-se caracterizado pela ignorância acerca das consequências nefastas desta interferência no equilíbrio ambiental da Terra. Nas últimas décadas o Homem tem-se preocupado em compreender os mecanismos de equilíbrio ambiental como forma de garantir a sua própria sobrevivência, embora apenas o simples estudo do compartimento atmosfera tenha mostrado um elevado nível de sofisticação dos mecanismos de regulação do seu estado estacionário que desafia a tentativa de controlar fenómenos atmosféricos potenciados por acção da poluição antropogénica sob a forma de *smog* fotoquímico, chuva ácida e efeito de estufa.

De modo a poder estudar-se a alteração da composição atmosférica e da temperatura média anual do planeta Terra torna-se conveniente a descrição sumária deste compartimento do ambiente terrestre. Assim, a atmosfera terrestre possui diversas camadas, tais como, a troposfera, a tropopausa, a estratosfera, a estratopausa, a mesosfera, a mesopausa e a termosfera. A primeira corresponde à camada atmosférica onde ocorre a maioria das alterações observadas neste compartimento, visto que, esta contacta directamente com a crosta terrestre e com os seres vivos compondo uma grande parcela do oxigénio livre utilizado por estes últimos no seu processo respiratório. A troposfera estende-se desde a superfície terrestre até cerca de 16 quilómetros de altitude e é assim a camada atmosférica alvo de estudos de poluição do ar na

qual ocorre intensa movimentação e transformação dos componentes gasosos e partículas sólidas emitidas pelos oceanos e continentes.

Os fluxos térmicos atmosféricos encontram-se também compartimentados, isto é, na troposfera a temperatura diminui com a altitude até à zona de tropopausa na qual a temperatura é relativamente constante. Esta diminuição da temperatura ocorre em virtude da dissipação do calor transferido da superfície do solo para o reservatório atmosférico. Acima da tropopausa encontra-se a estratosfera onde a temperatura sofre uma elevação progressiva até atingir a estratopausa onde a temperatura estabiliza novamente. A elevação da temperatura na estratosfera deve-se à existência da camada de ozono responsável pela absorção de radiação ultravioleta. Após a estratopausa verifica-se um decréscimo progressivo da temperatura com o aumento da altitude caracterizando a existência de uma outra camada atmosférica conhecida por mesosfera que é também delimitada por uma zona de temperatura estável denominada por mesopausa. Para altitudes superiores, observa-se uma elevação progressiva da temperatura que caracteriza a existência da camada atmosférica conhecida por termosfera.

Uma outra característica da atmosfera terrestre de enorme interesse para o estudo das alterações climáticas centra-se na heterogeneidade da mesma, visto que, esta é composta por material sólido disperso sob a forma de partículas e poeira em suspensão, bem como, por gotículas líquidas dispersas compondo nuvens, neblinas e chuvas e ainda por microrganismos e uma enorme porção gasosa. Esta última compõe-se de uma mistura de diversos gases segundo a distribuição que se segue: 78% de Azoto (N_2); 21% de Oxigénio (O_2); e, 1% de uma mistura residual de Dióxido de Carbono (CO_2), Metano (CH_4), Hidrogénio (H_2), Dióxido de Azoto (NO_2), Dióxido de Enxofre (SO_2), ozono (O_3) e gases nobres (essencialmente Árgon (Ar), Néon (Ne) e Xénon (Xe)).

Entre as preocupações ambientais manifestadas pelo Homem relativamente à alteração da composição da atmosfera terrestre destaca-se a necessidade da determinação do tempo de residência de alguns gases minoritários nessa mesma atmosfera. Este parâmetro caracteriza a estabilidade dos diversos gases minoritários presentes na atmosfera terrestre e fornece uma informação muito importante acerca do raio de acção de um composto, bem como, da sua reactividade nas condições atmosféricas locais. Este parâmetro pode ser variável dependendo das condições ambientais embora exista algum consenso sob o seu valor para muitos dos gases minoritários existentes na atmosfera comum, como indicado na **Tabela 1-1** [6].

Tabela 1-1 Tempo de Residência e Composição Média de Alguns Gases na Atmosfera (adaptado de [6]).

Compostos	Tempo de residência (a: anos; d: dias; h: horas)	Composição actual na atmosfera terrestre (ppb: parte por bilião em volume)
Dióxido de carbono, CO ₂	4 a	360.000
Monóxido de carbono, CO	0,1 a	100
Metano, CH ₄	8 a	1.600
Formaldeído, HCOH	1 d	1 – 0,1
Ácido fórmico, HCOOH	5 d	2 – 0,1
Óxido de dinitrogénio (Óxido nitroso), N ₂ O	85 a	310
Óxido nítrico, NO	1 d	0,1
Dióxido de azoto, NO ₂	1 d	0,3
Amónia, NH ₃	5 d	1
Dióxido de enxofre, SO ₂	1-4 d	0,01 – 0,1
Sulfureto de Hidrogénio, H ₂ S	24 h	0,05
Sulfureto de Carbono, CS ₂	40 d	0,02
Dimetilsulfureto (Tioeter dimetílico) (CH ₃) ₂ S	0,5 d	0,005
Peróxido de hidrogénio, H ₂ O ₂	1 d	0,1 – 10
Cloreto de metilo (CH ₃ Cl)	1,8 a	0,7
Cloreto de hidrogénio (Ácido clorídrico), HCl	4 d	0,001

O estudo das principais causas do aquecimento global constitui também uma área de investigação que inspira uma grande discussão na comunidade científica a nível mundial. Para os cépticos, o aquecimento global constitui um fenómeno natural defendendo que a Terra passa por diferentes ciclos ao longo da sua longa vida e alguns são frios e gelados enquanto outros compõem-se de grandes períodos de calor. No entanto, desde 1958 são realizadas experiências propostas pelo oceanógrafo norte-americano Charles David Keeling que permitem medir a concentração de CO₂ na atmosfera ao longo dos tempos com elevada precisão. Assim, a representação gráfica dos resultados destas experiências é conhecido por curva de Keeling a qual revela a existência de um máximo e de um mínimo anual. O valor mínimo estabelece-se na estação da Primavera e deve-se essencialmente à captura de CO₂ atmosférico pelas plantas

superiores aquando da realização do processo de fotossíntese. Por sua vez, o valor máximo é registado durante a estação do Outono com a queda de folhas caducas cuja decomposição fomenta a libertação de CO_2 durante o processo respiratório dos microorganismos do solo. A principal conclusão retirada da análise da curva de Keeling mostra que, em cada ano, o processo fotossintético cessa com um nível de CO_2 atmosférico mais elevado [13]. Na **Figura 1-2** pode ser observada a representação gráfica da curva de Keeling entre 1958 e 2014 comprovando a informação acima mencionada [14].

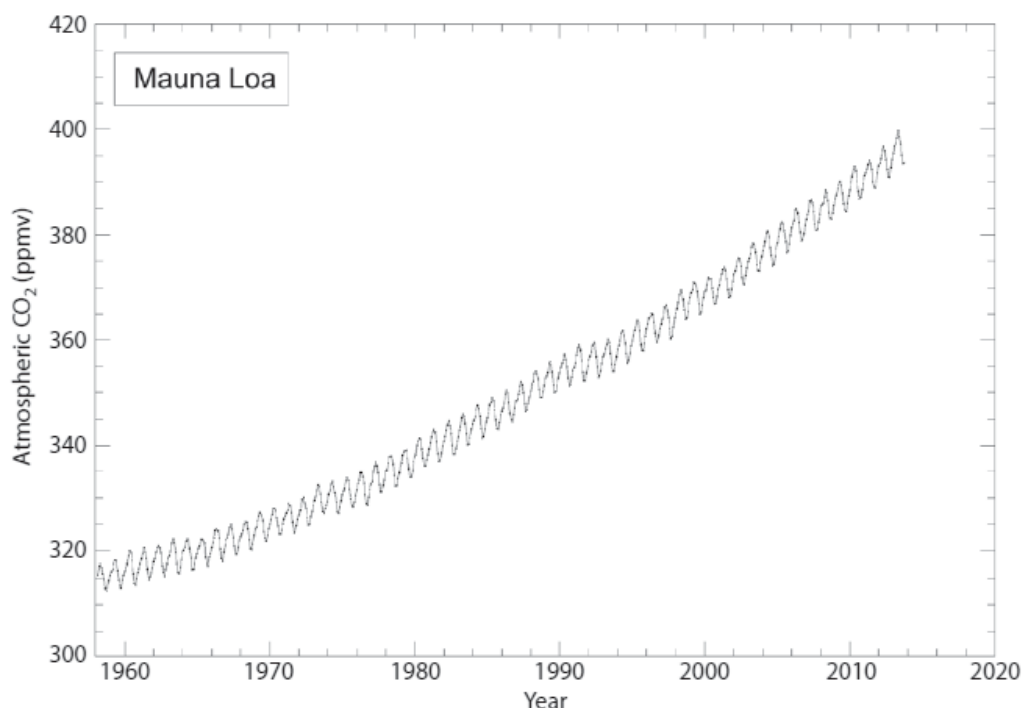


Figura 1-2 A concentração de CO_2 na atmosfera numa estação de medição localizada próximo do topo de Mauna Loa, Havai entre 1958 e 2014 (adaptado de [14]).

Apesar do cepticismo de algumas pessoas, a comunidade científica reúne agora algum consenso sobre as principais causas humanas do aquecimento global estando cientificamente comprovado que o crescente aumento das temperaturas na superfície da Terra deriva é fundamentalmente devido a causas humanas. Segundo alguns estudos que permitiram determinar a concentração de CO_2 existente em bolhas de ar aprisionadas em blocos de gelo de lençóis gelados a uma profundidade de vários quilómetros foi possível concluir que, os níveis de concentração deste gás na atmosfera terrestre são responsáveis pelos níveis de aquecimento global do planeta registados em 420.000 anos e nunca se verificou um aumento de temperatura tão significativo na Terra até à actualidade [13]. Como se observa da leitura da **Figura 1-2** os níveis actuais da concentração de CO_2 atmosférico situam-se em cerca de 400 ppm [14], sendo que, alguns estudos demonstram que a inalteração das políticas energéticas dos países

desenvolvidos em matéria de consumo de combustíveis fósseis pode conduzir a um nível de concentração de CO₂ atmosférico situado em 1100 ppm até ao final do século XXI [13]. Alguns investigadores apontam o limite máximo de 550 ppm de CO₂ na atmosfera para evitar consequências devastadoras, tais como, o degelo de glaciares, a destruição da biodiversidade e a alteração dos fluxos materiais e energéticos do planeta que conduzem à seca e à desertificação [13].

1.4 Estratégias de redução dos gases de efeito de estufa: Captura e Conversão de CO₂

O crescente aumento da concentração de CO₂ na atmosfera terrestre tem vindo a consciencializar as nações para os efeitos potencialmente nefastos da contínua emissão deste gás para o ambiente. Atendendo ao facto de esta substância ser essencialmente produzida em processos de combustão à escala industrial e pelo sector dos transportes a tomada de decisões políticas para a redução da poluição por intermédio da substituição da fonte energética não constitui uma alternativa totalmente viável com especial relevância em actividades de utilização intensiva de energia. Segundo a literatura recente 80% da energia necessária a nível mundial provinha de combustíveis fósseis, em 2009, sendo que, uma grande parte desta energia é produzida através da queima de carvão [4]. Se considerarmos apenas os EUA verificamos que estes possuem cerca de 25% das reservas mundiais de carvão e, conjuntamente com a Rússia, a China e a Índia completam-se dois terços do consumo mundial de carvão em 2009 [15].

Assim, as únicas opções alternativas conhecidas remetem para o desenvolvimento de estratégias de Captura e Conversão de CO₂ e outros gases no sentido de promover simultaneamente a sua remoção da atmosfera e a sua utilização como matéria-prima para novos materiais contribuindo, deste modo, para a mitigação das alterações climáticas e para o crescimento económico das sociedades modernas actuais. A escolha do processo de captura têm ainda enormes implicações económicas, visto que, a utilização de tecnologias que permitam a captura local de CO₂ junto das fontes emissoras gera economias de escala a nível doméstico e industrial originando uma separação parcial entre a actividade de captura de carbono e as infra-estruturas de energia e conduzindo a um aumento de eficácia de redução das emissões de CO₂ para a atmosfera [16]. Perante o cenário retratado acima assiste-se ao desenvolvimento de estratégias baseadas no conceito de Captura e Armazenamento de CO₂, vulgarmente conhecido pela expressão inglesa *Carbon Capture & Storage*, ou CCS [1] [17].

Em meados de 2009, o consumo de carvão ascendia a 6 biliões de toneladas métricas de por ano representando 80% do consumo energético mundial [15] [18], enquanto se sequestrava apenas poucos milhões de toneladas métricas de CO₂ [15]. O uso de estruturas geológicas para

proceder à captura de CO₂ constitui uma das primeiras soluções de sistemas de CCS adoptadas a nível mundial permitindo alcançar densidades de armazenamento geológico de CO₂ de aproximadamente 0,6 kg/m³ que requer um volume de armazenamento de cerca de 30.000 km³/ano. Na **Figura 1-3** pode observar-se as diferentes opções de armazenamento geológico disponíveis, isto é, reservatórios de óleo e gás, formações profundas que contêm água salina e depósitos profundos de carvão [1] [19]. Uma outra via de armazenamento natural de CO₂ compõem-se da utilização dos oceanos como reservatórios naturais, sendo que, existem dois tipos de armazenamento oceânico de CO₂ [6]. O primeiro corresponde ao armazenamento oceânico “tipo dissolução” no qual o CO₂ dissolve-se facilmente na água [1]. O segundo remete para o armazenamento oceânico “tipo lago” onde o CO₂ é inicialmente um líquido no fundo oceânico e em depósitos de sedimentos [1] [18]. Na **Figura 1-4** pode observar-se as diferentes opções de armazenamento oceânico acima descritas [1].

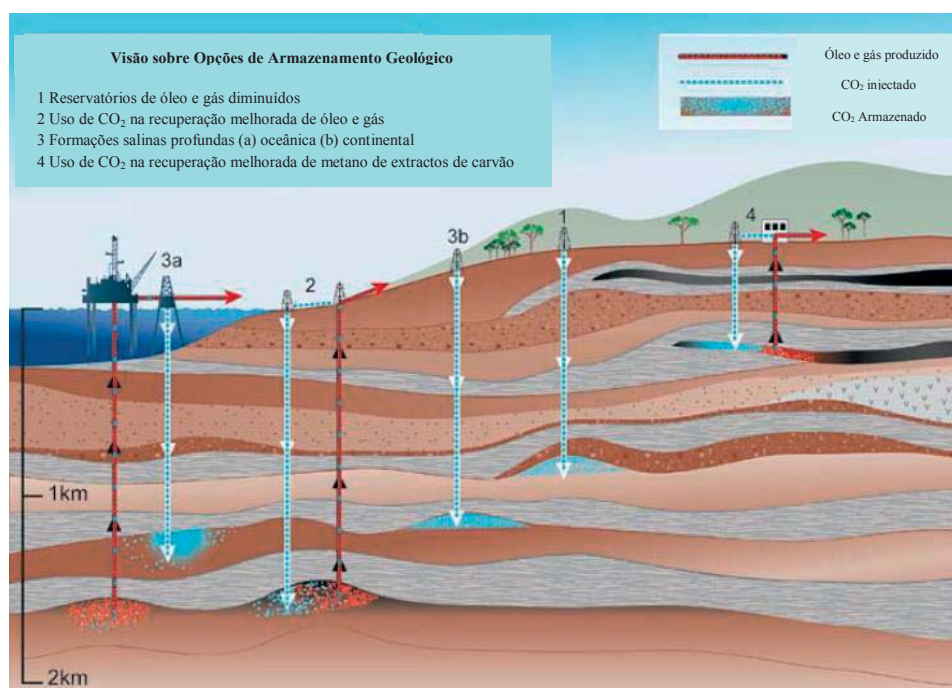


Figura 1-3 Opções de armazenamento geológico existentes na Terra (reservatórios de óleo e gás, formações profundas que contêm água salina e depósitos profundos de carvão) (adaptado de [1] e [19]).

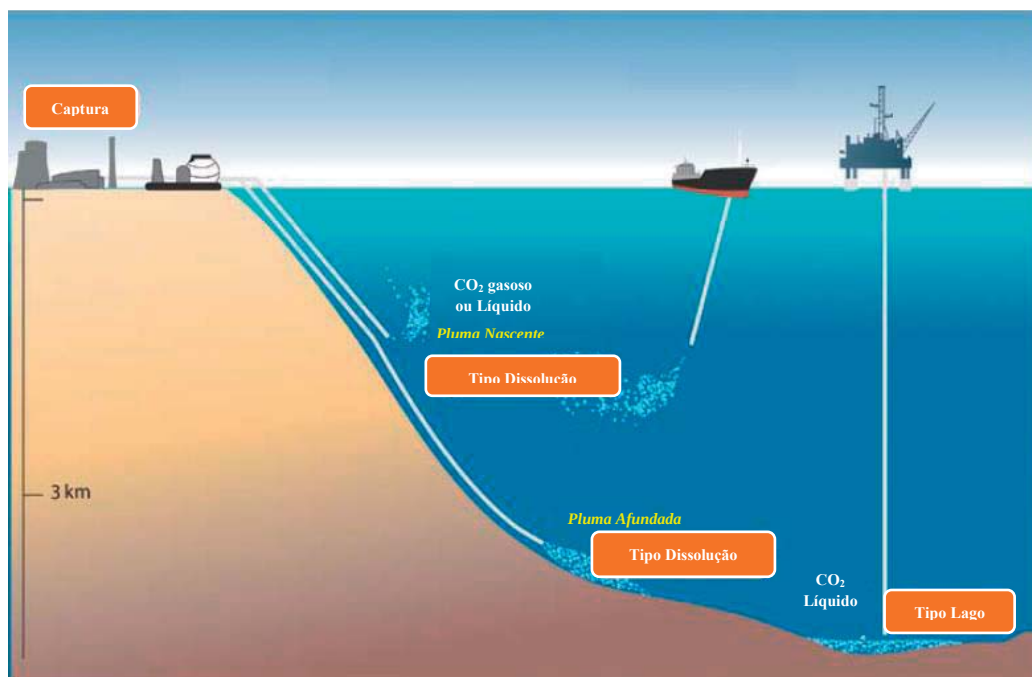


Figura 1-4 Opções de armazenamento oceânico existentes na Terra (“tipo dissolução” e “tipo lago”) (adaptado de [1]).

No sentido de modernizar o tecido industrial de cada país torna-se também necessária a implementação de unidades integradas de CCS em indústrias existentes e em unidades futuras alimentadas a carvão [15], uma vez que, segundo um estudo do Massachusetts Institute of Technology (MIT) está previsto o projecto de construção de mais de duas novas unidades de produção de energia eléctrica por combustão de carvão em cada semana nos próximos 25 anos e que fornecerão uma potência global de 1800 GW [17]. Alguns estudos demonstram que a estrutura de custos de uma unidade integrada de CCS é variável mas pode ser inferior à existente para processos de lavagem de gases, tais como, SO_2 e NO_x .

Outras estratégias usadas para reduzir a poluição causada pelo excesso de CO_2 atmosférico remetem para a conversão catalítica de carvão a hidrogénio e metano, bem como, a captura de CO_2 baseada na separação de fases e em poligeração, isto é, a produção de misturas variáveis de electricidade, metano, combustível líquido, e amónia [15]. Algumas tentativas têm ainda sido efectuadas para mimetizar os processos naturais de captura e conversão de CO_2 , dos quais destaca-se: a fotossíntese, a calcificação de CO_2 por fitoplâncton, a mineralização em sistemas de raízes subterrâneas e a captura isentálpica de CO_2 promovida pela acção de anidrases carbónicas presentes no sangue de alguns seres vivos [15] [17].

O investimento mundial na implementação de unidades de CCS tem vindo a crescer gradualmente sendo que, os EUA aplicaram em \$3.4 biliões nesta estratégia de combate às alterações climáticas, em 2009. No mesmo ano os líderes dos países membros do grupo G-8 sugeriram a existência de 20 projectos de CCS em 2010, esperando-se que a sua construção e implementação ocorra nos 8 a 10 anos subsequentes [15]. Na **Tabela 1-2** encontra-se a

informação veiculada pela literatura acerca de 12 dos 20 projectos de unidades de CCS em desenvolvimento a nível mundial até 2020 [20].

Tabela 1-2 Principais projectos de desenvolvimento de unidades de CCS até 2020 (adaptado de [20]).

Nome do Projecto	Localização	Dimensão	Início de Actividade
Weyburn-Midale Project	Saskatchewan, Canadá	1.000.000 toneladas métricas por ano	2000
Southwest Regional Partnership	Price, Utah, EUA	900.000 toneladas métricas de CO ₂ em 4 anos	2008
Pump Schwarze	Sudoeste de Berlim, Alemanha	100.000 toneladas métricas de CO ₂ em 3 anos	2009
K12-B CO ₂ Injection Project	Mar do Norte, Holanda	200.000 toneladas métricas de CO ₂ por ano	2004
Sleipner West	Mar do Norte, Noruega	1.000.000 toneladas métricas de CO ₂ por ano	1996
Snøhvit	Mar de Barents, Noruega	700.000 toneladas métricas de CO ₂ por ano	2008
Recopol	Kaniow, Polónia	760.000 toneladas métricas de CO ₂	2004
In Salah	In Salah, Argélia	1.200.000 toneladas métricas de CO ₂ por ano	2004
GreenGen	Tianjin, China	1.000.000 toneladas métricas de CO ₂ por ano	2016
Erdos	Erdos, Mongólia Interior, China	Até 3.600.000 toneladas métricas de CO ₂ por ano	2009
Otway Basin	Sudoeste de Vitória, Austrália	100.000 toneladas métricas de CO ₂ em 1 a 2 anos	2008
Gorgon	Ilha de Barrow, Austrália	3.300.000 toneladas métricas de CO ₂ por ano	2009

Na **Figura 1-5** apresenta-se o mapa de locais de emissão, formações salinas, campos de gás, e campos de óleo para captura de CO₂. Por sua vez, na **Figura 1-6** são evidenciados os diversos projectos de unidades de CCS planeados até 2020 de acordo com a proveniência da fonte emissora de CO₂ e com a tecnologia de captura e armazenamento prevista [21].

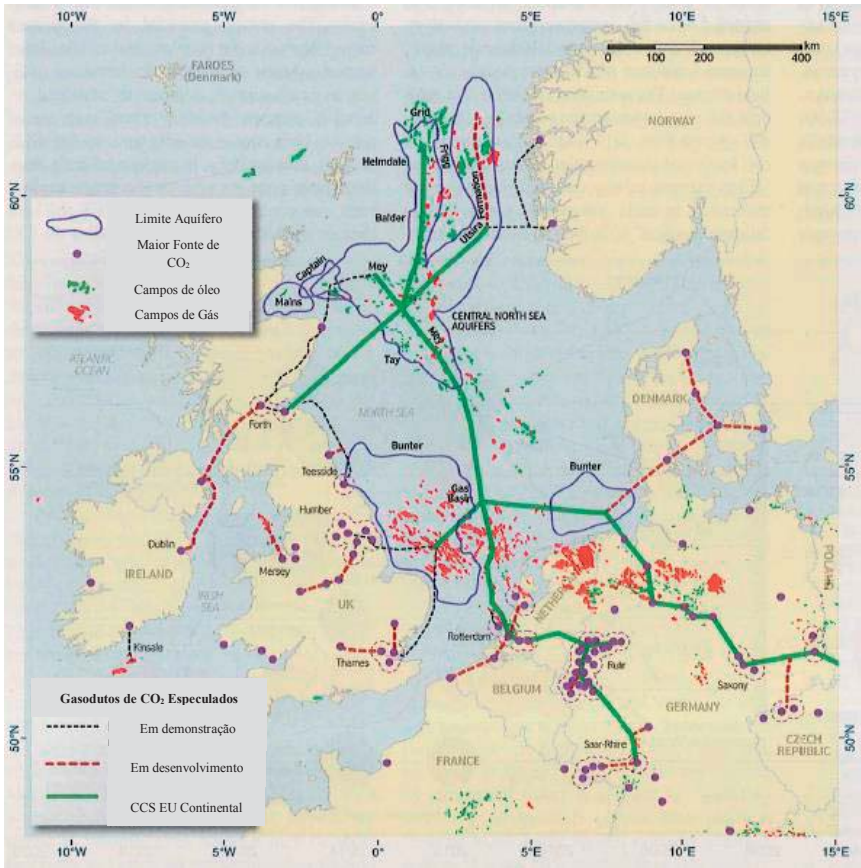


Figura 1-5 Mapa de locais de emissão, formações salinas, campos de gás, e campos de óleo para captura de CO₂ no Norte da Europa (adaptado de [21]).

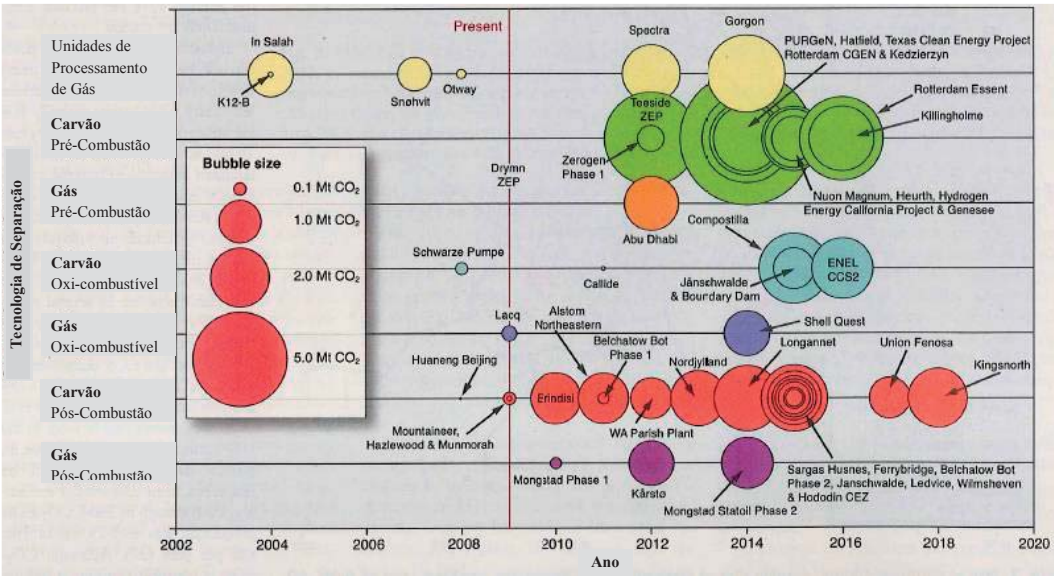


Figura 1-6 Projectos de unidades de CCS planeados até 2020 de acordo com a proveniência da fonte emissora de CO₂ e com a tecnologia de captura e armazenamento prevista (adaptado de [21]).

Relativamente às tecnologias existentes para efectuar a captura de CO_2 a nível industrial deve referir-se que estas podem ser divididas em três classes distintas: sistemas de captura de pós-combustão, sistemas de captura de oxi-combustível, e sistemas de captura de pré-combustão cujos diagramas de processo podem ser observados na **Figura 1-7**, na **Figura 1-8** e na **Figura 1-9**, respectivamente [1].

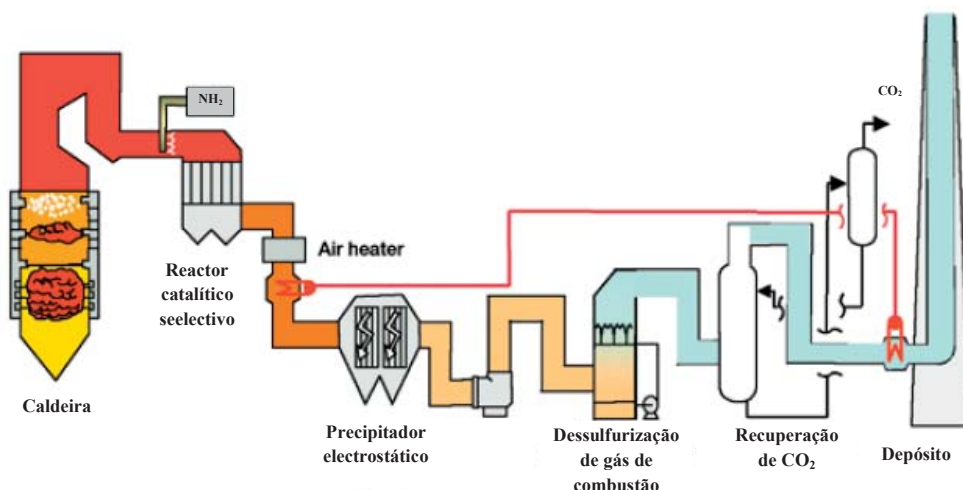


Figura 1-7 Esquema de uma unidade de produção de energia de queima de carvão pulverizado com um sistema de captura de CO_2 de pós-combustão baseado em aminas e outros sistemas de controlo de emissões (adaptado de [1]).

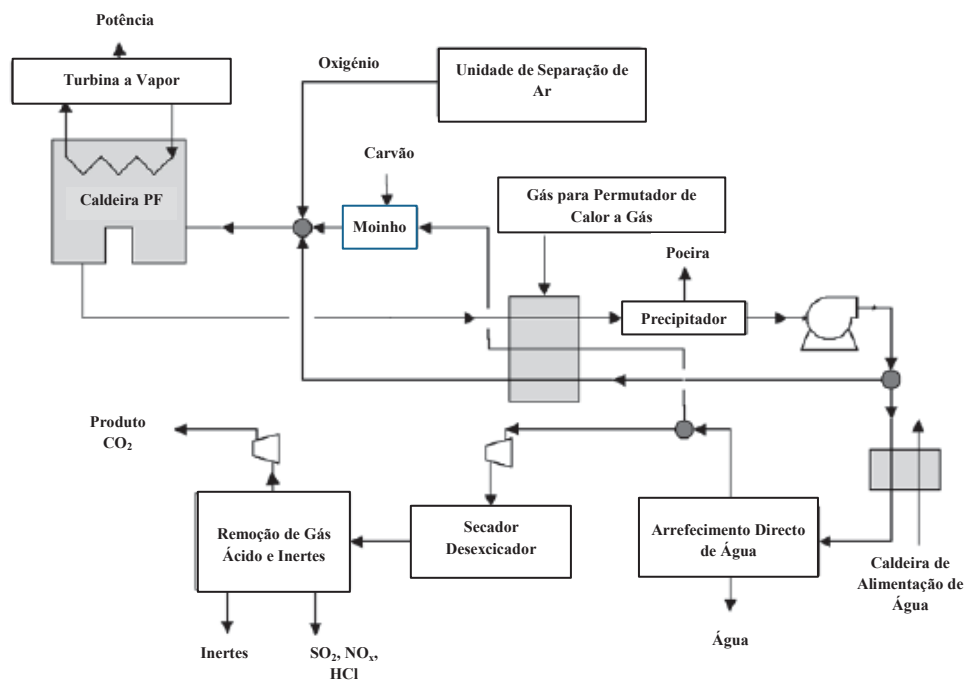


Figura 1-8 Esquema de uma unidade de produção de energia de queima de carvão pulverizado por um sistema de captura por oxi-combustível (adaptado de [1]).

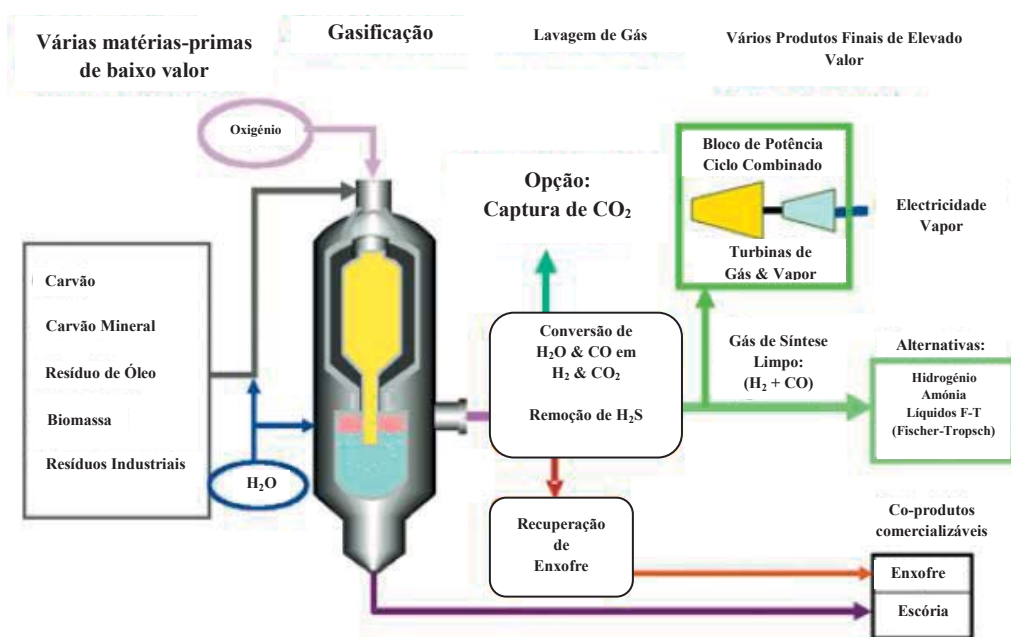


Figura 1-9 Esquema simplificado de um processo de gaseificação mostrando opções com captura de CO₂ e produção de electricidade, hidrogénio e outros produtos químicos por um sistema de captura de pré-combustão (adaptado de [1]).

Entre as diversas tecnologias de captura de CO₂ existentes o sistema de captura de pós-combustão baseado em processos de absorção química e adsorção é considerado o mais adequado na actualidade. No processo de absorção química a escolha cuidadosa dos absorventes adequados ao processo resulta da avaliação de diversos critérios de qualidade, tais como, eficiência de captura de CO₂, a velocidade de absorção, a energia requerida na regeneração e o volume de absorvedor, se necessário. Para o caso do processo de adsorção a escolha do adsorvente pode ser efectuada de acordo com a natureza da interacção pretendida entre adsorventes físicos e adsorventes sólidos mesoporosos impregnados com poliaminas ou com inserção de aminosilanos. Os critérios de decisão na selecção dos adsorventes adequados à captura de CO₂ incluem o custo, a velocidade de adsorção, a capacidade de adsorção de CO₂ e a estabilidade térmica do material adsorvente.

Segundo as indicações da literatura recente a reduzida pressão parcial de CO₂ na corrente gasosa tratada num sistema de captura de CO₂ de pós-combustão justifica a adequação da alternativa de absorção química como o processo mais apropriado à finalidade proposta. No entanto, esta alternativa encontra-se associada a um consumo intensivo de energia sendo que, 60% da energia consumida no processo é usada para a regeneração térmica da substância absorvente utilizada e, consequentemente, na obtenção de uma corrente gasosa rica em CO₂.

Assim, os caminhos de investigação propostos na tentativa de melhorar a eficiência da alternativa de captura de CO₂ por absorção química centram-se nas seguintes sugestões:

1. Uso de absorventes com menor corrosão e menor viscosidade, baixa pressão de vapor, rápida velocidade de reacção com CO₂, elevada capacidade de absorção de CO₂ e menor energia de regeneração;
2. Melhorar as velocidades de transferência de massa e de calor entre o gás e o líquido no absorvedor e no desabsorvedor;
3. Reduzir o volume do equipamento e o custo do capital;
4. Prevenir os efeitos negativos de SO_x, NO_x e oxigénio no adsorvente; e
5. Desenvolver um modelo mais adequado para fins de aumento de escala.

Tendo em consideração estes requisitos, os absorventes a utilizar não devem ficar restritos ao exemplo clássico das alcanolaminas sendo necessário explorar o potencial de utilização de líquidos iónicos, bem como, outros absorventes alcalinos e misturas dos mesmos como alternativas à escolha convencional. Para o caso do processo de absorção química a literatura propõe ainda o uso de um leito de enchimento rotatório conhecido por higee que permite alcançar velocidades de transferência de calor e de massa superiores e uma menor altura de unidade de transferência.

Por outro lado, em sistemas de captura baseados no fenómeno de adsorção a literatura científica consultada afirma que o processo de adsorção física destaca-se como o mais apropriado para promover a captura de CO₂ a altas pressões e baixas temperaturas não sendo, no entanto, o mais apropriado para aplicação no sistema de captura de pós-combustão. Para este sistema, o uso de adsorventes quimicamente modificados surge como uma alternativa viável encontrando-se, como exemplos, adsorventes químicos baseados em aminas contendo elevada área superficial e um grande teor de amina. As principais características que suportam a sua atractividade para os investigadores desta área centram-se na sua elevada capacidade de adsorção de CO₂, bem como, nas elevadas velocidades de adsorção e de desadsorção, na sua grande tolerância à humidade e na sua enorme selectividade para o CO₂ em detrimento de outros gases. No entanto, para promover a aplicação prática destes materiais adsorventes quimicamente modificados encontram-se as seguintes sugestões:

1. Sintetizar suportes porosos que permitam conter uma carga superior de aminas no seu interior;
2. Usar aminas com elevado teor de azoto e elevada acessibilidade ao CO₂;
3. Desenvolver meios mais eficientes para preencher o suporte com aminas;
4. Produzir adsorventes químicos basados em aminas com elevada estabilidade térmica; e

5. Desenvolver técnicas de síntese de um passo simples para adsorventes com aminas inseridas.

Na **Figura 1-10** encontra-se um quadro que sumariza as tecnologias de captura de CO₂ usadas em sistemas de captura de pós-combustão [22].

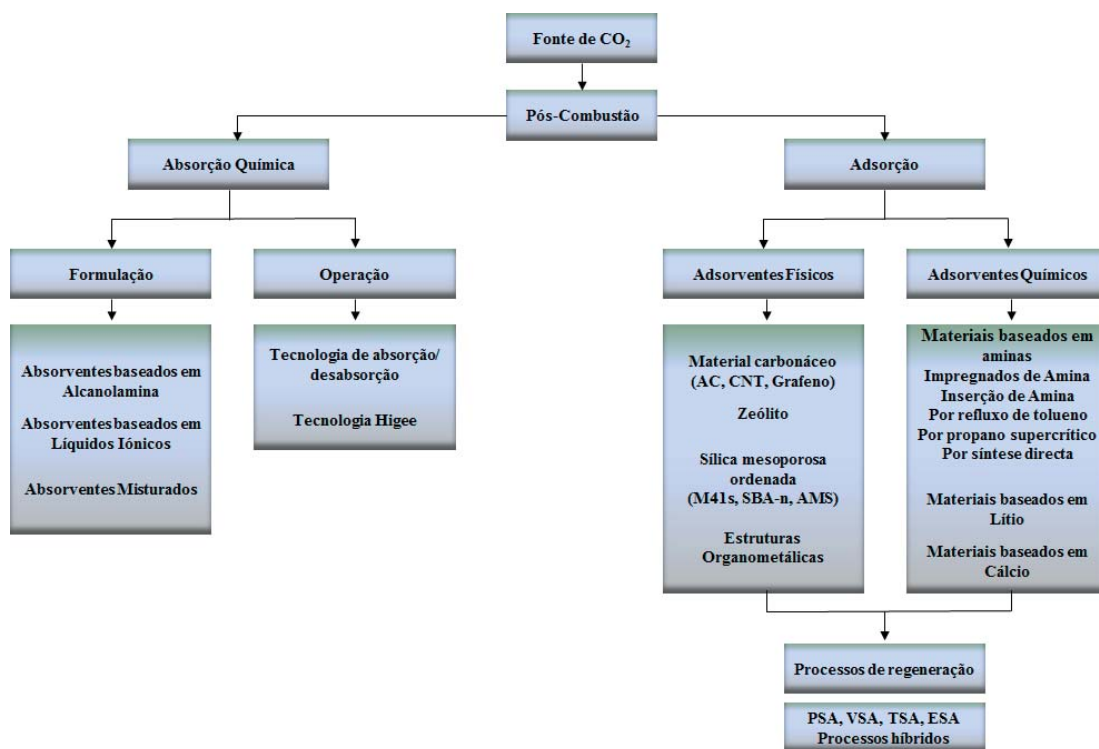


Figura 1-10 Fluxograma para Captura de CO₂ por absorção e adsorção (adaptado de [22]).

Para além de estratégias de captura de dióxido de carbono como forma de mitigar as alterações climáticas causadas pela emissão deste gás de efeito de estufa existem também diversos estudos no sentido de utilizar o CO₂ como matéria-prima por conversão do mesmo em produtos derivados da sua conversão química. Esta estratégia alternativa ao simples armazenamento geológico de dióxido de carbono comporta assim alguns desafios científicos e tecnológicos na procura de novas aplicações deste gás em síntese química proporcionando também diversas oportunidades que visam a sua utilização industrial na obtenção de produtos de maior valor acrescentado [23].

Uma das aplicações mais interessantes para o uso de CO₂ como matéria-prima remete para a produção de novos polímeros com uma estrutura monomérica semelhante à que é observada no policarbonato convencional [24]. Todavia, a procura de novas estruturas poliméricas alternativas às convencionais tem-se manifestado no desenvolvimento de métodos de síntese de co-polímeros por co-polimerização alternada nos quais o dióxido de carbono pode

ser incluído em pelo menos um dos monómeros [25], [26], . Entre os métodos de síntese de polímeros baseados na utilização de CO₂ como matéria-prima cuja relevância tecnológica traduz uma inovação considerável no processo de produção pode destacar-se o uso de estruturas organometálicas (MOFs) [27].

Para além da utilização de dióxido de carbono na produção de polímeros e co-polímeros deve também destacar-se a aplicação desta substância química noutros compostos cujo interesse industrial pode traduzir-se num impacto económico relevante nas sociedades modernas onde o consumo de combustíveis fósseis é ainda uma realidade actual. Assim, o CO₂ pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de combustíveis líquidos [28] como o metanol [29] ou gasosos como no caso do metano [30]. O processo de redução do dióxido de carbono é normalmente realizado por processos de hidrogenação catalítica usando complexos de metais de transição [31], [32], [33], podendo este gás ser usado sob a forma de fluido supercrítico [34] ou por catálise homogénea [35], [36]. Alguns estudos têm ainda sido realizados para promover a redução directa de CO₂ a ligações C-C nas moléculas a produzir [37], [38].

A enorme versatilidade demonstrada pelo CO₂ como matéria-prima para produção de novos compostos encontra-se patente na sua aplicação para obtenção de uma enorme variedade de compostos orgânicos podendo ser usado em processos de hidroxicarboxilação de alcinos [39] e carboxilação catalítica de reagentes [40], [41], [42], [43], [44], [45], [46], bem como, na síntese de carbonatos [47] ou de amidas [48], [49]. Algumas outras vias de utilização de CO₂ como material reagente remetem para a síntese de formatos por redução catalítica de bicarbonatos e CO₂ [50], bem como, a conversão catalítica de CO₂ em CO com recurso a fluoretos [51].

O crescente desenvolvimento de métodos de síntese de compostos orgânicos que utilizam CO₂ como matéria-prima tem-se traduzido num interesse acrescido das indústrias pela possibilidade de utilizar um material relativamente barato para a obtenção de produtos de maior valor acrescentado [52]. Actualmente, muitos destes métodos de síntese encontram-se devidamente estudados compondo novas vias alternativas para a produção de novos compostos de interesse académico e industrial sendo reportados em diversas fontes bibliográficas da literatura científica recente e constituindo uma via de investigação e desenvolvimento com perspectivas económicas, sociais e ambientais bastante promissoras [53], [54], [55], [56]. A título de exemplo, a **Figura 1-11** apresenta um esquema ilustrativo da multiplicidade de produtos que podem ser obtidos com base em processos de conversão de CO₂ [54].

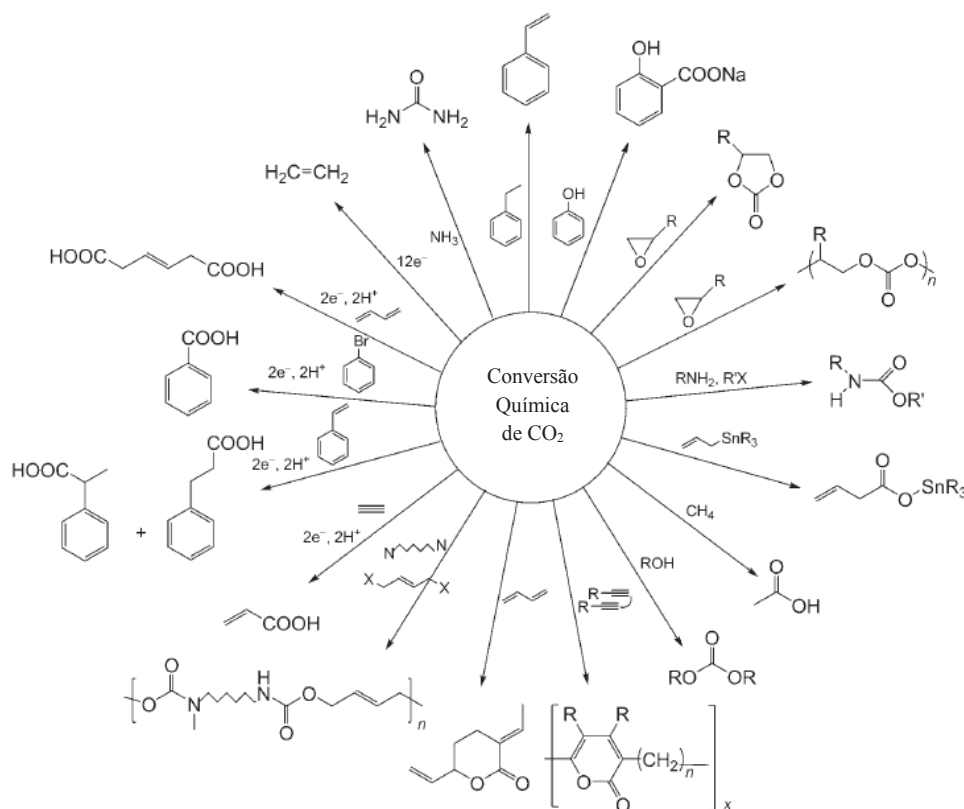


Figura 1-11 Conversão de dióxido de carbono em vários produtos químicos (adaptado de [54]).

É ainda de notar que existem processos que visam apenas a fixação de CO_2 que são incluídos nos processos de conversão desta substância uma vez que estes compõem-se de passos intermédios entre a captura e conversão de CO_2 mas envolvem o aprisionamento deste último por ligações químicas estáveis em complexos moleculares [57], [58], [59], [60], [61].

1.5 Materiais Sintéticos para Captura e Conversão de CO₂

A investigação em Química de Materiais tem conduzido ao desenvolvimento de diversas estruturas cuja composição, dimensão molecular e natureza química adequam-se à sua aplicação como materiais de captura e conversão de gases em novos produtos. Entre estes materiais destacam-se os sólidos porosos que podem ser classificados em três tipos fundamentais: os Zeólitos, os MOFs e os COFs.

No caso da primeira classe acima indicada pode mencionar-se que, a origem do termo zeólito remonta ao século XVIII. Esta designação surge da composição das palavras gregas “*zein*” (ferver) e “*lithos*” (pedra) e caracteriza materiais que pareciam fundir e ferver com abundante libertação de vapor de água quando calcinados a altas temperaturas. Até à segunda metade do século XIX os zeólitos permaneceram apenas como curiosidades mineralógicas, embora a partir daí e, principalmente desde os princípios do século XX tenha sido observada

alguma produção científica enfatizando as suas propriedades de permuta iónica e de adsorção. Entre as pesquisas mais relevantes do século XX no estudo de zeólitos pode salientar-se os trabalhos de Weigel e Steinhoff, em 1925, e de Eichorn, em 1958 baseados no estudo da capacidade de adsorção da chabazite e da natrolite a certos compostos químicos.

Esta característica conduziu à sua designação como peneiros moleculares, por McBain, em 1932. A primeira aplicação laboratorial de zeólitos desidratados correspondeu à purificação de misturas de gases em experiências realizadas por Barrer, em 1945. A partir de 1948 os zeólitos sintéticos, tais como a merdenite e os Zeólitos A, X e Y começaram a ser preparados em laboratório, embora a sua utilização industrial como adsorventes e peneiros moleculares tenha apenas tido início em 1954. As suas principais aplicações centravam-se em operações de separação de gases como, por exemplo, gás sulfídrico e gás natural em unidades petrolíferas.

A sua primeira aplicação industrial como permutador iónico ocorre na década de 60, na recuperação e concentração de estrôncio e cério radioactivos existentes em águas residuais alcalinas. No entanto, a sua aplicação industrial mais relevante estabelece-se com a sua inclusão em reactores catalíticos na promoção de catálise heterogénea. Devido às suas propriedades excepcionais de actividade, estabilidade e selectividade estes materiais são usados em processos de craqueamento catalítico de fracções de petróleo na indústria petroquímica. Alguns outros exemplos das suas aplicações industriais centram-se na purificação e secagem de gases, na separação de hidrocarbonetos, em hidrocraqueamento, na produção de gasolina a partir de metanol e em aplicações em adsorção. No caso deste último tipo de aplicação as propriedades mais importantes dos materiais zeólitos podem ser resumidas como indicado em seguida:

1. Selectividade geométrica, que permite aos zeólitos actuar como peneiros moleculares;
2. Elevada capacidade de adsorção a baixa pressão devido às pequenas dimensões dos poros, aumentando-se a concentração superficial do adsorvido;
3. Selectividade energética de adsorção, resultante da existência de cargas eléctricas na estrutura, relativamente separadas, conferindo uma grande afinidade para moléculas polares e polarizáveis.

Quanto à sua estrutura os zeólitos caracterizam-se como silicoaluminatos cristalinos com uma estrutura tridimensional de porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas contendo aberturas de poro entre 3 e 10 Angstrons (Å) dependendo da sua estrutura. Na sua estrutura molecular os zeólitos compõem-se de elementos tetraédricos de grupos aluminato e silicato ligadas pelos átomos de oxigénio nos vértices que lhe conferem uma estrutura microporosa. As cargas negativas dos tetraedros de aluminato são compensadas por catiões alcalinos que podem ser substituídos por outros catiões por permuta iónica.

Relativamente ao seu processo de separação, os zeólitos caracterizam-se por serem hidrotermicamente sintetizados a partir de um gel aquoso alcalino de aluminosilicato que pode

ser formado por silicato de sódio, gel de sílica sulfato de alumínio ou alumina e no qual ocorre a cristalização do mesmo por nucleação controlada a temperaturas entre 80 e 300°C. Após o processo de síntese química os zeólitos formados sofrem o tratamento térmico a temperaturas entre 300-500°C para proceder à evaporação de moléculas de água aprisionadas nos seus poros libertando estes últimos para a adsorção de outras moléculas. A estabilidade térmica da estrutura assume uma enorme importância na manutenção das propriedades do material zeólito preparado, sendo que, este deve suportar pressões situadas entre 2 a 3 atmosferas e temperaturas compreendidas entre 650 e 700°C [62].

Uma outra classe de materiais de extrema importância para captura e sequestro de CO₂ são conhecidos por polímeros de coordenação. Segundo a terminologia recentemente proposta pela IUPAC estes materiais incluem-se entre os compostos de coordenação embora possuam características distintivas dos compostos de coordenação discretos. Esta terminologia baseia-se na proposta de um conjunto de investigadores convidados pela IUPAC a proceder à classificação de compostos de coordenação constituídos por uma ou várias unidades poliméricas distintas [63], [64].

Assim, com base no “Livro Vermelho” de Recomendações da IUPAC de 2005, a definição de composto de coordenação é indicada para qualquer para qualquer composto que possua uma entidade de coordenação. Por sua vez, uma entidade de coordenação é compreendida como sendo um ião ou uma molécula neutra possuindo um átomo central (geralmente um metal) ao qual encontra-se ligado um conjunto de átomos ou de grupos de átomos na sua envolvente que tomam a designação de ligandos.

De acordo com as novas recomendações IUPAC datadas de 2013, os compostos de coordenação podem ser divididos nas classes de polímeros de coordenação e de compostos de coordenação discretos. A nova definição proposta para polímero de coordenação postula que este deve ser visto como um composto de coordenação com entidades de coordenação repetitivas estendidas em 1, 2 ou 3 dimensões. Para além disto, os polímeros de coordenação não necessitam de possuir cristalinidade, sendo que, os exemplos que incluem grupos carboxilato podem ainda ser classificados como sais. No entanto é aceite o uso do prefixo 1D, 2D e 3D como indicação do grau de extensão do polímero de coordenação. Uma outra indicação deste grupo de investigadores relembra o carácter inclusivo do conceito de polímero previamente proposto pela IUPAC cuja definição remete para uma substância composta de macromoléculas enquanto este último conceito (macromolécula) é entendido como uma molécula de elevada massa molecular relativa cuja estrutura compreende a repetição múltipla de unidades derivadas com uma massa molecular inferior [63], [64].

Um outro conceito proposto pelo grupo de investigadores convidados compreende a definição de redes de coordenação. Assim, uma rede de coordenação corresponde a um composto de coordenação estendido através de entidades de coordenação repetitivas em 1

dimensão com ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias individuais, ciclos ou ligações-espiro. Além disso, um composto de coordenação estendido através de entidades de coordenação repetitivas em 2 ou 3 dimensões é também entendido como uma rede de coordenação. Deste modo, o termo “rede de coordenação” encontra-se incluído no âmbito dos termos mais gerais de polímero de coordenação e de composto de coordenação [63], [64].

Um outro conceito de extrema importância para a Química de Coordenação remete para a definição de Estruturas Organometálicas vulgarmente conhecidas pela designação inglesa de *Metal-Organic Frameworks*, ou MOFs. Assim, segundo a proposta do grupo de investigadores supramencionado uma estrutura organometálica abreviada para MOF é definida como uma rede de coordenação com ligandos orgânicos contendo espaços vazios potenciais, sendo que, não é requerido que um MOF seja inerentemente cristalino. A existência de grupos aniônicos na estrutura de um MOF podem contribuir para a obtenção de poros de maior dimensão enquanto as estruturas de MOF positivamente carregadas de modo permanente conduzem a estruturas de poro mais fechadas. Para o caso de MOFs cristalinos e outros polímeros de coordenação 3D é recomendado o uso de descritores de topologia identificados por um conjunto de três letras e podendo conter uma quarta letra adicional. Esta recomendação permite uma compreensão mais eficiente das inúmeras estruturas de polímeros de coordenação tridimensionais já existentes contribuindo para a obtenção de um sistema de classificação mais claro [64], [65]. Alguns exemplos de propostas deste tipo de terminologia são encontrados na literatura científica recente remetente ao desenvolvimento da Base de Dados de Recursos de Estrutura de Química Reticular conhecida como RCSR [66]. Uma outra recomendação plausível, na opinião do grupo de investigadores convidados da IUPAC, é baseada nas propriedades do polímero de coordenação em causa. Existe ainda um certo nível de aceitação na identificação de MOFs com a designação dos seus grupos de origem até à publicação de outras recomendações respeitantes a este assunto. No entanto, o grupo de investigadores acima mencionado desaconselha a utilização da designação “híbrido orgânico-inorgânico” para a definição de polímeros de coordenação. Um material híbrido orgânico-inorgânico é assim entendido na perspectiva de um material compósito contendo estruturas moleculares orgânicas ligadas a estruturas moleculares inorgânicas independentes à escala molecular. Na **Figura 1-12** e na **Figura 1-13** indicam-se as classificações de compostos de coordenação existentes na literatura científica recente [63].

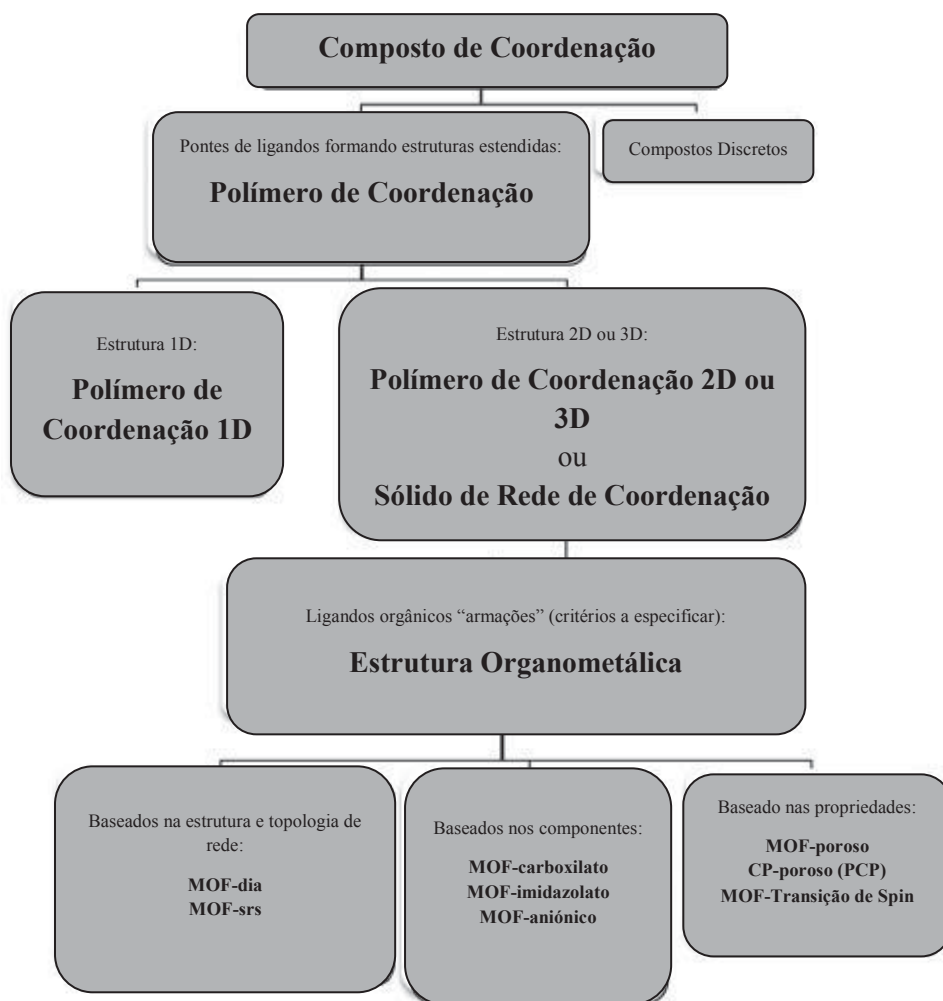


Figura 1-12 Primeira tentativa de Hierarquia de Polímeros de Coordenação e estruturas organometálicas. Os descritores do último nível são opcionais e não mutuamente exclusivos (adaptado de [63]).

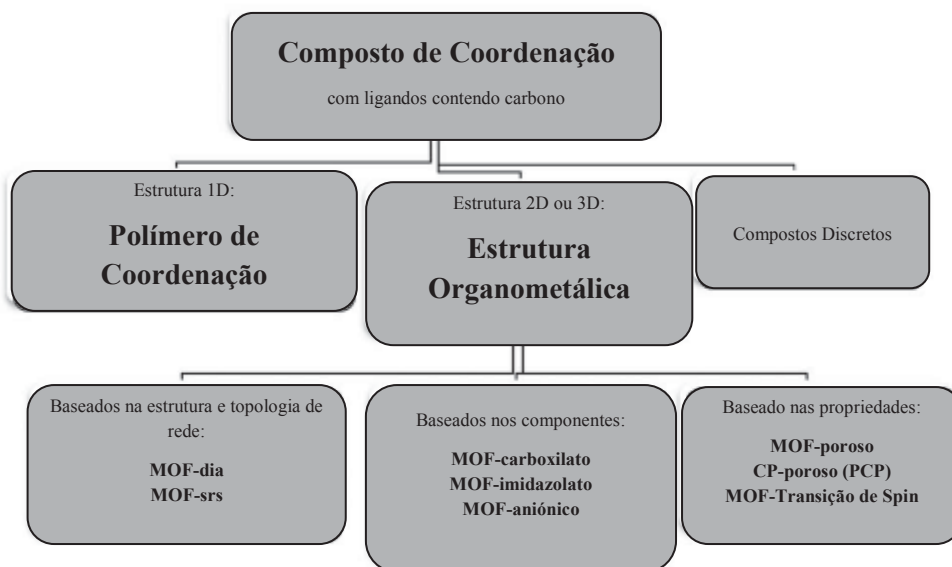


Figura 1-13 Segunda tentativa de hierarquia de polímeros de coordenação e estruturas organometálicas com códigos de topologia de três letras. Os descritores do último nível são opcionais e não mutuamente exclusivos (adaptado de [63]).

Para além disto, deve ainda mencionar-se uma classe de compostos conhecidos como estruturas orgânicas covalentes vulgarmente conhecidas pela expressão inglesa *Covalent Organic Frameworks*, ou COFs. Estes compostos compõem-se de redes poliméricas, geralmente bi e tridimensionais obtidas por cruzamento de diferentes monómeros e assumindo uma estrutura típica de um copolímero 2D ou 3D. Estes diferem de MOFs pelo facto de não possuírem nenhum metal na sua estrutura molecular. Este facto não permite classificar os COFs como redes de coordenação que contemplam a presença de metais na sua estrutura molecular. No entanto, esta seria a classificação que mais se adequaria a estes materiais com excepção da necessidade da incorporação de um metal. De um modo simplificado os COFs podem ser definidos como redes de coordenação que não possuem metais na sua estrutura molecular mas contendo espaços vazios em analogia aos MOFs.

Do ponto de vista das aplicações dos polímeros de coordenação pode mencionar-se que alguns estudos relatam a sua grande capacidade de adsorção selectiva de gases, tais como, dióxido de carbono e metano. Alguns exemplos de MOFs são indicados na literatura como possuindo uma enorme capacidade de adsorção destes gases até mesmo na presença de estruturas de poros de grande dimensão [67], [68], [69], bem como, uma grande funcionalidade na separação de diferentes isómeros de alguns hidrocarbonetos [70], [71]. Uma outra aplicação de enorme relevância deste tipo de materiais remete para a sua habilidade para confinamento de pequenas moléculas tornando-os em meios de reacção estruturados à escala molecular, isto é, em nanoreactores [72]. Actualmente, tem-se verificado uma produção intensiva de conhecimento no desenvolvimento de novas estruturas de MOFs capazes de promover uma adsorção de gases mais eficiente, assim como, no desenho de unidades de estrutura secundária que conduzam a estruturas de MOFs com propriedades físicas e químicas consideravelmente superiores [73].

Relativamente às aplicações subjacentes à utilização de COFs pode mencionar-se que, estes materiais exibem uma enorme habilidade para promover a captura e o sequestro de CO₂ [74], bem como, de outros gases de efeito de estufa como, por exemplo, o metano, bem como, na separação selectiva de amoníaco em algumas correntes poluentes. Entre outras aplicações destes materiais pode salientar-se a sua incorporação em materiais com propriedades ópticas e electrónicas promotoras de efeito fotoeléctrico [75], sendo que alguns destes possuem elevada mobilidade de transportadores de carga [76]. Actualmente, a investigação centrada neste tipo de materiais visa o desenho e a obtenção de estruturas moleculares mais eficientes para a captura e sequestro selectivo de alguns gases, bem como, no confinamento de centros de reacção química operando como nanoreactores [75], [77], [78].

Um outro tópico importante a mencionar remete para a possibilidade de utilização do método BET desenvolvido por Brunnauer, Emmett e Teller e publicado por estes autores em

1938 [79] para proceder à determinação da área superficial e do volume de poros de diversos materiais, tais como, muitos polímeros de coordenação, nomeadamente, MOFs e COFs [80], [81]. Este método visa a determinação das propriedades acima referidas por intermédio da determinação da correspondente isotérmica de adsorção do material em estudo usando para o efeito um gás cuja afinidade para com a superfície do sólido seja a mínima possível. A isotérmica de adsorção BET corresponde assim à resposta mecânica do material em estudo à ocorrência de fenómenos de adsorção física do gás aplicado. Geralmente, os estudos de adsorção pelo método BET utilizam azoto diatómico, N_2 , ou um gás raro como o Hélio, He, para simular a situação mais realística possível da ausência de interacção entre a superfície do material sólido poroso e o gás utilizado. Na literatura científica disponível encontram-se alguns exemplos de aplicação deste método para a caracterização de materiais porosos [82].

1.6 Materiais Naturais para adsorção de CO_2

Atendendo ao enorme interesse suscitado pelo tema da captura e sequestro de CO_2 tem existido um grande desenvolvimento de diversos materiais adsorventes no sentido de remover este gás da atmosfera por intermédio [83]. Entre estes pode destacar-se alguns tipos de materiais adsorventes de origem natural, tais como, zeólitos naturais (chabazite e da natrolite) [62], bem como, materiais porosos de biomassa e materiais cuja adsorção reactiva de CO_2 transforma o material adsorvente num novo material (reação de CO_2 com adsorção química na superfície de partículas de óxido de cálcio, CaO originando carbonato de cálcio, $CaCO_3$). Este último processo compõe o mecanismo de incorporação de CO_2 por mineralização a grandes profundidades no subsolo (Unidades CCS convencionais) [1]. Para além destas alternativas surge o biochar como matéria natural resultante da pirólise de diversos tipos de biomassa [84], [85], [86]. Na subsecção seguinte procede-se a uma análise cuidada deste último tipo de material.

1.7 Biochar: Estrutura, Composição e Aplicações

A mitigação das alterações climáticas tem fomentado a procura de diversas soluções que contribuam para a redução do seu efeito pela remoção de gases de efeito de estufa da atmosfera e, consequentemente, para o bem-estar geral das populações. No decurso da investigação das fontes emissoras de gases de efeito de estufa verifica-se que, a prática da agricultura evidencia alguma relevância para as alterações climáticas devido às emissões decorrentes da produção de alimentos, bem como, através da alteração do uso das terras [87]. Deste modo, a extensão do

sector pecuário, bem como, a actividade agrícola apresentam um impacto ambiental equivalente ao que é caracterizado pelo sector dos transportes, visto que, a aplicação de fertilizantes no solo contribui para a emissão de gases de efeito de estufa para a atmosfera.

Por outro lado, a importância dos sectores agrícola e pecuário para as emissões destes gases é ainda sustentada pelo crescimento da população mundial e, consequentemente, pela necessidade de criação de riqueza e alteração da dieta alimentar dessa população. No entanto, o impacto destas emissões pode ser potencialmente mitigado por uma gestão activa das terras agrícolas. A proporção de carbono no solo global é relativamente pequena mas traduz-se ainda numa emissão significativa de gases de efeito de estufa relativamente ao fluxo atmosférico. É, assim, neste contexto que surge a utilização de biochar compreendendo uma porção de biomassa numa forma deliberadamente estabilizada passível de poder ser armazenada no solo em larga escala. A combinação das suas propriedades físicas e químicas potencia o seu valor na produtividade de culturas por interações dinâmicas e reversíveis com nutrientes e partículas minerais do solo. De acordo com estas características básicas, o aumento de produtividade agrícola associado ao favorecimento de ecossistemas naturais biodiversos ricos em carbono contextualiza a utilização de biochar como uma estratégia vencedora na simultânea mitigação de alterações climáticas à escala global. Assim, torna-se conveniente proceder ao estudo deste material através da definição das suas características e propriedades, bem como, da sua estrutura e potenciais aplicações como é efectuado em seguida.

Segundo alguns autores [87] a definição de biochar tem permanecido incompleta pelo facto de este ser geralmente considerado como compreendendo carvão derivado de biomassa com a finalidade de aplicação específica no solo. Deste modo, ao contrário do carvão mineral mas de modo similar ao carvão vegetal cuja produção advém da decomposição térmica de biomassa derivada de plantas sob ausência parcial ou total de oxigénio, isto é, por pirólise, com emissão de CO_2 e gases combustíveis (H_2 , CO e CH_4), bem como, de óleos voláteis, vapores de alcatrão e um resíduo sólido rico em carbono, o biochar pode ser produzido com base em outros materiais sob condições relativamente controladas com ou sem exclusão total de oxigénio [84]. No entanto, o biochar possui uma característica comum ao carvão mineral que remete para o facto de ser constituído por estruturas de carbono orgânico sob a forma de compostos aromáticos estáveis que, contrariamente à matéria-prima proveniente do processo de pirólise, não retorna facilmente à atmosfera sob a forma de CO_2 ainda que possa verificar-se a existência de condições ambientais e biológicas favoráveis no solo.

No processo de produção de biochar por pirólise sob condições controladas as correntes gasosas geradas podem ser usadas em processos de combustão em turbinas ou motores a gás, assim como, em processos de conversão química, tais como, o processo de Fischer-Tropsch e o processo de Haber-Bosch. Por outro lado, a utilização das fracções de óleo e alcatrão encontram ainda algumas limitações de processamento colocadas como desafios à indústria de biorefinaria.

No sentido de controlar a extensão de cada fracção (gasosa, líquida e sólida) é possível efectuar a gestão de produção de biochar através da escolha das condições operatórias usadas nos fornos pirolíticos. Estes processos podem ser classificados como: pirólise lenta, pirólise rápida e gasificação, sendo que, as suas características encontram-se descritas na **Tabela 1-3** [87].

Tabela 1-3 Distribuição das fracções produzidas de produtos dos processos de pirólise de material vegetal (adaptado de [87])

Processo	Fracções Produzidas		
	Líquido (bio-óleo)	Sólido (biochar) (%)	Gás (Gás de Síntese - syngas) (%)
Pirólise rápida:			
Temperatura moderada (~500°C)	75%	12	13
Curto tempo de residência de vapor quente (< 2s).	(25% H ₂ O)		
Pirólise intermédia:			
Temperatura reduzida a moderada	50%	25	25
Tempo de residência de vapor quente moderado.	(50% H ₂ O)		
Pirólise lenta:			
Temperatura reduzida a moderada	30%	35	35
Longo tempo de residência de vapor quente.	(70% H ₂ O)		
Gasificação:			
Temperatura elevada (> 800°C)	5% alcatrão	10	85
Longo tempo de residência de vapor.	(5% H ₂ O)		

No que respeita à sua estrutura e composição, o biochar apresenta uma natureza muito diversa [84], [85]. Na **Figura 1-14** mostra-se a natureza da estrutura química ideal de biochar de acordo com a temperatura à qual é produzido.

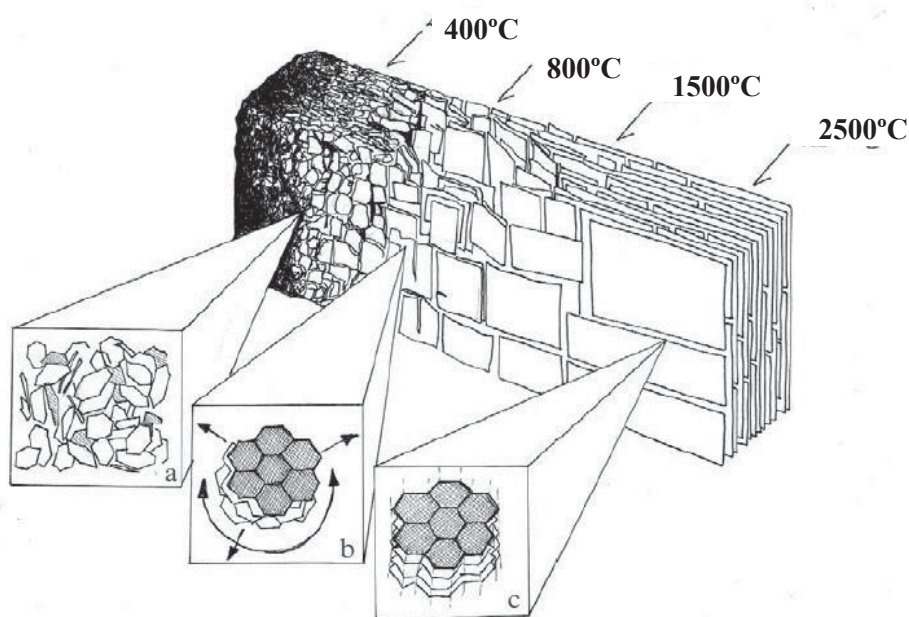


Figura 1-14 Variação da estrutura ideal de biochar com a temperatura e o processo de produção: (a) Proporção aumentada de carbono aromático, altamente desordenado em massa amorfa; (b) Folhas de carbono aromático conjugado em crescimento; (c) Estrutura grafitica tridimensional (adaptado de [84]).

Esta estrutura ideal de biochar constitui uma representação básica do arranjo espacial desejado dos 'tomos que compõem a sua estrutura de fase sólida. No entanto, existem estudos recentes que comprovam a existência de estruturas similares complementadas com diversos grupos funcionais. Estas estruturas aromáticas substituídas são encontradas em diversos tipos de biochar como indicado na literatura científica recente [88]. Note-se que, a matéria infusível que resta do processamento de biochar a alta temperatura denomina-se por cinza.

Relativamente às aplicações concretas deste tipo de material natural (biochar) pode mencionar-se que, este pode ser utilizado como correctivo do pH de solos agrícolas, bem como, sob a forma de aditivo de melhoramento da produtividade agrícola em solos pobres em carbono [84]. O estudo de biochar aditivado com fertilizantes é já reportado por alguma da literatura científica existente [89]. Uma outra aplicação recente de biochar remete para a funcionalização da sua estrutura molecular com grupos funcionais específicos que promovam a adsorção de algumas substâncias perigosas, bem como, alguns gases, entre os quais, o CO₂. Algumas destas tentativas de funcionalização visam a formação de uma nova classe de compostos químicos de estrutura mesoporosa, isto é, *Graphene-Oxide Frameworks*, ou GOFs. Estes novos materiais são derivados de grafeno substituídos com grupos epóxido possuindo elevada porosidade por entre camadas de grafeno fortemente ligadas entre si através de átomos de oxigénio e podem ser usados para aplicações de geração de energia e Captura de CO₂ [90].

Uma das potenciais utilidades atribuídas ao biochar remete para a sua grande capacidade de armazenamento de carbono atmosférico que pode ser disponibilizado ao solo como matéria-prima para produção de matéria orgânica. O processo natural geralmente associado à utilização de fontes de carbono atmosférico e à sua consequente incorporação no solo é a fotossíntese efectuada pelas plantas sendo responsável pela reutilização de 120 Gt/ano de carbono de CO₂ atmosférico sob a forma de hidratos de carbono ricos em energia. Todavia, no processo respiratório as plantas existentes no planeta emitem metade do CO₂ capturado para a atmosfera. Para além disto, a alteração do uso de terras de cultivo gera uma emissão adicional de 2.2 Gt/ano de carbono de CO₂ estimando-se a totalidade de carbono permanente presente na biomassa de plantas vivas em cerca de 560 Gt de carbono. Segundo Rocha *et al.*, a adição global de carbono à atmosfera corresponde a 6.3 Gt de CO₂/ano sendo, por isso, relativamente pequena quando comparada com a escala do ciclo atmosfera-plantas-solo-atmosfera [87]. Assim, o objectivo de utilização de biochar resulta da sua capacidade de sequestrar algum deste dióxido de carbono atmosférico em excesso no sentido de aumentar o nível de equilíbrio de matéria orgânica do solo conducente à obtenção de níveis de produtividade superiores aos actuais.

1.8 O fenómeno de adsorção em materiais sólidos

Um dos fenómenos físicos de maior importância para o estudo e caracterização do desempenho de materiais sólidos para a captura de CO₂ e de outros gases remete para a adsorção da substância gasosa na superfície e no interior dos poros do material [62]. Assim, o fenómeno de adsorção resulta da interacção entre o gás ou a mistura gasosa que se pretende capturar com a superfície e o interior do material sólido adsorvente por acção de forças atractivas não compensadas na superfície [4]. De acordo com a natureza das forças envolvidas pode distinguir-se dois tipos de adsorção: a adsorção física e a adsorção química.

A primeira é um processo semelhante à condensação envolvendo forças não específicas, tais como, forças de van der Waals. Para este tipo de adsorção não ocorre alteração química das moléculas adsorvidas sendo que o calor de adsorção é pequeno, ou seja, da mesma ordem de grandeza do calor de condensação. A ocorrência do fenómeno de adsorção física caracteriza-se ainda pela formação de camadas moleculares sobrepostas verificando-se que a força de adsorção diminui com a elevação do número de camadas.

O segundo fenómeno de adsorção indicado, isto é, a adsorção química é caracterizado por envolver a formação de ligações químicas e, consequentemente, neste caso, o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reacção. Ao contrário da situação anterior, quando ocorre o fenómeno de adsorção química forma-se apenas uma única camada molecular

adsorvida vulgarmente conhecida como monocamada ou camada monomolecular, sendo que, neste caso, a força de adsorção diminui à medida que a extensão da superfície ocupada aumenta. Na **Tabela 1-4** pode observar-se uma comparação dos dois tipos de adsorção acima descritos [62].

Tabela 1-4 Comparação entre adsorção física e química (Adaptado de [62]).

Critério	Adsorção física	Adsorção química
Adsorvente	Todos os sólidos	Alguns sólidos
Adsorvido	Todos os vapores	Alguns gases
Zona de temperatura	Baixa (próximo do ponto de ebulição)	Geralmente alta
Quantidade adsorvida por unidade de massa	Alta	Baixa
Adsorção a baixa pressão	Baixa	Alta
Adsorção a alta pressão	Alta ($\rightarrow \infty$)	Ligeiro aumento
Especificidade	Baixa (toda a superfície disponível)	Alta (adsorção só em centros activos)
Cobertura superficial	Camadas múltiplas	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Frequentemente irreversível
Calor de adsorção	Baixo (0,5-5 kcal/mol)	Alto (5-100 kcal/mol)
Energia de activação	Baixa (< 1 kcal/mol)	Alta

A adsorção química pode ainda ser classificada como não dissociativa ou dissociativa. No primeiro caso, a molécula de gás é adsorvida sem fragmentação enquanto que, o segundo caso é verificado quando a molécula de gás é adsorvida com dissociação em dois ou mais fragmentos que se ligam à superfície do material adsorvente.

Por outro lado, com a ocorrência do fenómeno de adsorção assiste-se à redução do desequilíbrio das forças atractivas que existe na superfície e, do mesmo modo, a variação da energia livre de Gibbs do sistema é negativa [1]. Para além disto, a adsorção é acompanhada por uma redução do número de graus de liberdade, uma vez que, as moléculas do adsorvido apenas podem deslocar-se sobre a superfície e, portanto, a variação de entropia do sistema é negativa. Estes dois últimos factos, permitem observar que a variação de entalpia do sistema durante um processo de adsorção é também negativa, caracterizando este último como sendo um processo inerentemente exotérmico. Assim, verifica-se uma redução da quantidade de gás adsorvido com a elevação da temperatura.

Uma outra característica relevante do fenómeno de adsorção química, baseia-se no facto de a sua etapa inicial corresponder ao fenómeno de adsorção física. Caso contrário, seria necessário proceder ao fornecimento da quantidade de energia de dissociação às moléculas de gás a adsorver para que o processo global ocorresse sem necessidade de uma simples interacção física com a superfície do material adsorvente. Este passo inicial de adsorção física resulta da aproximação das moléculas de gás à superfície do material adsorvente por intermédio de um caminho de baixa energia evidenciando que o fenómeno global de adsorção química é favorecido pelo facto de possuir um valor de energia de activação muito inferior à energia de dissociação das moléculas de gás a adsorver. Apesar disto, o fenómeno de adsorção química torna-se ainda muito lento a baixas temperaturas devido à existência de uma barreira de energia de activação consideravelmente elevada [62].

Uma outra característica importante a ter em consideração num dado processo de adsorção remete para o grau de saturação das moléculas de gás a adsorver. Assim, para o caso de moléculas saturadas o processo de adsorção química é necessariamente dissociativo enquanto que, se existirem insaturações nas moléculas alvo, ou seja, se estas possuírem electrões π ou electrões desemparelhados pode ocorrer adsorção n-ao-dissociativa.

Atendendo à natureza porosa de muitos materiais sólidos é plausível afirmar que estes poderão constituir excelentes materiais adsorventes em virtude de possuírem um elevado número de poros e, conseqüentemente, uma maior área superficial disponível para contactar com as moléculas de um ou vários componentes de uma mistura gasosa a adsorver. Nos materiais porosos, a maior parte da superfície disponível é interna, sendo que, a sua estrutura é definida pela distribuição espacial dos átomos ou iões que o constituem e a sua textura caracteriza-se pela geometria dos espaços vazios entre diferentes grãos de material determinando a sua porosidade. Assim, quando o material adsorvente poroso apresenta uma estrutura granular a sua macroporosidade é caracterizada pela quantidade e dimensão dos espaços vazios existentes entre os seus diferentes grãos. Se, por sua vez, estes pequenos grãos contiverem em si mesmos uma textura porosa de menor dimensão é possível atribuir uma certa microporosidade a esse material. Deste modo, para proceder à correcta e completa caracterização de um material adsorvente poroso é necessário efectuar a determinação da sua área específica, bem como, do seu volume específico de poros e ainda da sua porosidade e distribuição de tamanho de poros. Estes poros podem então ser classificados de acordo com a sua largura como tratando-se de macroporos (> 50 nm), mesoporos (2–50 nm) ou microporos (< 2 nm). A determinação destes parâmetros pode ser realizada pelo conhecimento das isotérmicas de equilíbrio de adsorção física de um vapor [1]. Por definição, entende-se por isotérmica de adsorção de uma substância sobre a superfície de um material adsorvente como sendo uma função que estabelece a relação entre a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa, a temperatura constante.

Para proceder à determinação experimental de isotérmicas de adsorção podem ser usados métodos estáticos ou dinâmicos, ainda que, em qualquer situação é necessário desgaseificar o sólido por aquecimento com evacuação. No caso dos métodos estáticos são admitidas quantidades sucessivas da substância a adsorver num volume previamente evacuado no qual é colocado o material adsorvente determinando-se a quantidade adsorvida aquando do estabelecimento das condições de equilíbrio para cada valor de pressão. Deste modo, é possível determinar a quantidade adsorvida por via gravimétrica pela utilização de uma microbalança eléctrica, bem como, por via volumétrica segundo a qual a quantidade adsorvida é determinada recorrendo à aplicação da lei dos gases ideais conhecendo previamente o volume do sistema obtido por calibração do equipamento usado. Existe ainda um outro método disponível para a finalidade requerida e que é denominado por método cromatográfico. Apesar de existir alguma liberdade na escolha de unidades para exprimir a quantidade adsorvida, tais como, moles, gramas ou centímetros cúbicos reportados a condições PTN é normalmente recomendado o uso das seguintes unidades: moles de adsorvido por grama de sólido adsorvente desgaseificado. Por outro lado, as isotérmicas de adsorção são geralmente apresentadas graficamente expressando a quantidade de gás adsorvida por unidade de massa de sólido desgaseificado em função da pressão relativa (p/p_0), isto é, da razão entre a pressão real no interior do sistema e a correspondente pressão de saturação da substância adsorvida à temperatura do ensaio.

No decurso da avaliação de inúmeros resultados experimentais obtidos ao longo de vários anos foi possível estabelecer um sistema de classificação das isotérmicas de adsorção em seis tipos característicos.

Assim, as isotérmicas de tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, tais como, carvões activos e peneiros moleculares. Nesta classe, a quantidade adsorvida tende para um valor limite quando a razão de pressões (p/p_0) tende para a unidade dependendo do volume de microporos. Esta isotérmica representa também a adsorção química, visto que, neste caso, o valor limite da quantidade adsorvida corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvida.

De outra forma, as isotérmicas de tipo II e III caracterizam-se pelo facto de a quantidade adsorvida tender para um valor infinito quando a razão de pressões (p/p_0) tende para a unidade. Estas traduzem o fenómeno de adsorção em camadas múltiplas sobrepostas e são características de sólidos não porosos ou macroporosos.

As classes de isotérmicas de tipo IV e V evidenciam uma correspondência directa à aplicação de isotérmicas de tipo II e III a sólidos mesoporosos onde é verificado o fenómeno de condensação capilar [62]. Este tipo de isotérmicas prevê um valor máximo da quantidade adsorvida quando ocorre o enchimento completo dos capilares com adsorvido no estado líquido.

Por último, a isotérmica de tipo VI é caracterizada por um perfil funcional em degraus sendo observada quando o sólido adsorvente é composto por superfícies uniformes não porosas

representando uma adsorção camada a camada. Na **Figura 1-15** encontram-se indicados os diferentes tipos de isotérmicas de adsorção [62].

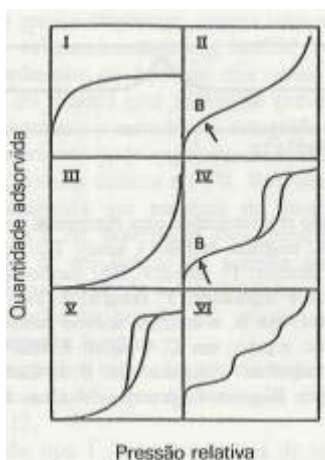


Figura 1-15 Tipos de isotérmicas de adsorção (Adaptado de [62]).

Para além disto, existe ainda uma característica de extrema importância associada à diferença dos valores do perfil funcional das isotérmicas de adsorção relativamente ao processo inverso, isto é, o processo de desadsorção. Esta característica traduz o fenómeno de histerese e está presente nas isotérmicas de adsorção física encontrando-se associada à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Este fenómeno caracteriza-se então pelo facto de a curva de adsorção não coincidir com a curva de desadsorção, pelo que é óbvia a existência de irreversibilidade do processo.

De acordo com a classificação da IUPAC a histerese de processos de adsorção/desadsorção é efectuada em quatro tipos correspondentes a diferentes estruturas de poros [1]. Assim, a Histerese tipo H1 é caracterizada por dois ramos da isotérmica quase verticais e paralelos para uma extensa gama de valores da quantidade adsorvida [1]. Este tipo de histerese encontra-se geralmente associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme regularmente ordenadas resultando numa distribuição apertada do tamanho dos poros.

Por sua vez, na Histerese tipo H2, apenas o ramo de desadsorção é praticamente vertical, sendo que, esta é característica de muitos adsorventes porosos. Este tipo de histerese é indicadora de uma distribuição de tamanhos e formas de poros definida. Por vezes, este tipo de histerese encontra-se associado a diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros de gargalo estreito e corpo largo.

Quanto à Histerese tipo H3 pode referir-se que, esta é caracterizada pela existência de dois ramos da isotérmica que são assintóticos relativamente à vertical para a qual a razão de

pressões (p/p_0) é unitária. Este tipo de histerese de isotérmicas de adsorção encontra-se associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa com poros em fenda.

Relativamente à Histerese tipo H4 pode mencionar-se que, esta caracteriza-se pela presença de dois ramos da isotérmica quase horizontais e paralelos para uma extensa gama de valores da razão de pressões (p/p_0) encontrando-se associada a poros estreitos em fenda. É de notar que o carácter tipo I demonstrado pela isotérmica indica a existência de microporos.

A extensão do fenómeno de histerese até baixas pressões é indiciador da existência de microporos aparecendo muitas vezes associado à expansão de estruturas porosas pouco rígidas, bem como, à adsorção irreversível de moléculas de tamanho próximo da largura dos poros ou ainda a uma adsorção química irreversível. Na **Figura 1-16** encontram-se indicados os diferentes tipos de histerese acima enunciados [62].

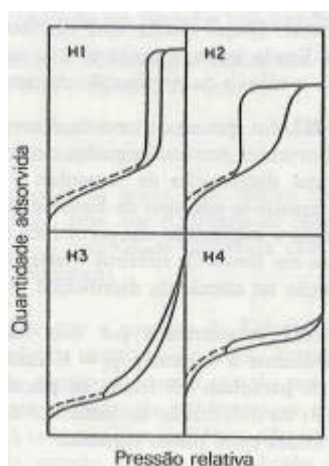


Figura 1-16 Tipos de histerese das isotérmicas de adsorção (Adaptado de [62]).

Um outro pormenor importante da teoria de adsorção corresponde ao desenvolvimento de modelos explicativos do fundamento teórico do fenómeno de adsorção. Estes modelos são caracterizados de acordo com a natureza do fenómeno de adsorção que lhes está subjacente.

Assim, para os sistemas onde o fenómeno de adsorção física é predominante o modelo explicativo mais adequado para descrever o comportamento do sistema corresponde à isotérmica de Brunnauer-Emmett-Teller e é vulgarmente conhecida como isotérmica BET [62]. Este modelo foi formulado pelos autores que a denominam e publicada em 1938 [79]. A isotérmica BET é então adequada para descrever o fenómeno de adsorção física, pelo facto de a sua formulação matemática contemplar a possibilidade de modelar a formação de múltiplas camadas adsorvidas baseando-se nas seguintes hipóteses [62] [79]:

1. Em cada camada, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de desadsorção;

2. O calor de adsorção a partir da segunda camada é contante e igual ao calor de condensação;
3. Quando a pressão do sistema iguala a pressão de saturação o vapor condensa num líquido ordinário e o número de camadas adsorvidas é infinito.

Em sistemas onde o fenómeno de adsorção mais significativo corresponde à adsorção química o modelo explicativo mais adequado para compreender o comportamento do sistema é conhecido por isotérmica de Langmuir e foi formulado pelo autor que a denomina em 1916 [91] [92]. A sua formulação matemática é descrita com base nas seguintes hipóteses [62] [91] [92]:

1. As entidades adsorvidas estão ligadas à superfície em locais fixos, não existindo mobilidade;
2. Cada centro activo da superfície só pode acomodar uma entidade adsorvida;
3. A adsorção é energeticamente idêntica em todos os centros activos e independente da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança, ou seja, prevê-se o mesmo calor de adsorção para todos os centros activos da superfície.

Com base na descrição destes modelos, deve ainda mencionar-se que, a sua principal semelhança constitui a admissão, por ambos, de um equilíbrio dinâmico adsorção-desadsorção [62].

Por fim, apesar da adequação dos modelos acima descritos para a situação a que se destinam tem existido uma intensa actividade de investigação para o desenvolvimento de outros tipos de modelos de isotérmicas de adsorção no sentido de descrever o fenómeno de adsorção em causa com o maior rigor possível [93].

1.9 Bases moleculares do fenómeno de adsorção de CO₂

O fenómeno de adsorção de CO₂ em diversos materiais naturais e sintéticos tem suscitado o interesse científico pelo conhecimento dos mecanismos e das interacções intermoleculares que justificam a captura e o sequestro deste gás de efeito de estufa no seu interior ou à superfície dos mesmos. Neste sentido, a literatura científica recente fornece indicações muito úteis para a interpretação da evidência experimental que resulta de estudos de adsorção de CO₂ em várias matrizes sólidas.

Segundo um artigo publicado em 2009, os autores efectuaram um estudo computacional detalhado acerca da natureza e intensidade da interacção da molécula de CO₂ com moléculas de benzeno e seus derivados halogenados e alquilados mono e polissubstituídos [94]. O objectivo do estudo proposto neste artigo remete para o estudo dos efeitos indutivos promovidos pelos

substituintes do anel aromático benzénico na alteração da energia de ligação de vários complexos de adsorção formados pelo sistema anel aromático-CO₂, bem como, na geometria molecular de diferentes conformações destes mesmos complexos de acordo com o local de interação entre adsorvente e adsorvido.

No entanto, para compreender o efeito de grupos substituintes na alteração da afinidade de CO₂ para a superfície e o interior de materiais adsorventes contendo anéis aromáticos benzénicos na sua composição química torna-se essencial o conhecimento do tipo e da intensidade da interação intermolecular existente no sistema que compõe o complexo de adsorção C₆H₆---CO₂.

Assim, de acordo com a informação da literatura, o complexo molecular C₆H₆---CO₂ mais estável quando calculado *ab initio* segundo a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) usando o método de Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) de Perdew-Wang desenvolvido em 1991 (PW91) com bases de funções numéricas duplas com polarização (DNP) [95], [96], [97], cuja designação sumária é compreendida como PW91/DNP [94] possui uma energia de ligação de BE = -5,572 kJ.mol⁻¹. Note-se que a energia de ligação é descrita como uma quantidade negativa porque representa a diminuição de energia total do sistema associada à interação que caracteriza a formação do complexo de adsorção e que seria necessário fornecer ao mesmo para separar a espécie adsorvente relativamente ao adsorvido. Nesta configuração mais estável do complexo molecular C₆H₆---CO₂ a molécula de adsorvido posiciona-se no topo do anel aromático benzénico a uma distância de 3.99 ± 0.01 Å de todos os átomos de carbono aromáticos e a 3.74 ± 0.01 Å do centro de massa (CM) da molécula de benzeno. Na **Figura 1-17** encontra-se indicada a conformação molecular mais estável do complexo C₆H₆---CO₂ determinada pelo uso do funcional DFT GGA conhecido por PW91/DNP [94].

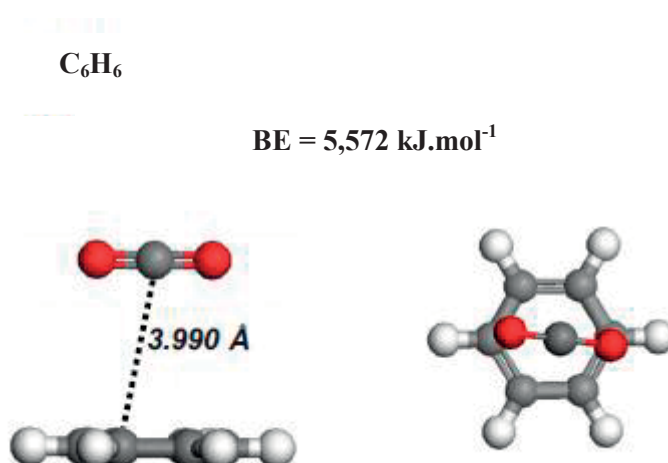


Figura 1-17 Configuração mais estável do complexo molecular C₆H₆---CO₂ otimizado por DFT (adaptado de [94]).

A justificação da estabilidade do complexo molecular $C_6H_6 \cdots CO_2$ acima descrito remete para a existência de uma interacção fraca dominada por efeitos de dispersão mas, ainda assim, eficiente entre o quadrupolo molecular do CO_2 e os electrões π deslocalizados do anel benzénico.

De acordo com a informação da literatura, a avaliação da estabilidade da referida conformação do complexo $C_6H_6 \cdots CO_2$ usando métodos *ab initio* mais rigorosos mostra que a energia de ligação do sistema para a geometria considerada apresenta valores de $BE = -12,12 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e de $BE = -10,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$ quando calculada pelo método MP2 com recurso a bases de funções de aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVDZ, respectivamente [60]. Apesar das discrepâncias observadas os autores da referência supracitada concluíram que o uso do funcional PW91/DNP interrompido a uma distância de ligação do complexo correspondente a $4.7 \text{ \AA}$ fornece os valores de energia de ligação e de distância de ligação $C(CO_2) \cdots CM$ mais próximos aos resultados obtidos com o método rigoroso MP2/6-311+G(2d,2p).

1.9.1 Efeitos Indutivos na Interacção entre CO_2 e o material adsorvente

1.9.1.1 Efeito de Substituinte Halogénio

De acordo com os autores do artigo acima referido o efeito de substituição de um átomo de hidrogénio por um átomo de halogénio no anel aromático de benzeno traduz-se numa destabilização relativamente forte da interacção existente entre os locais de adsorção do anel aromático benzénico correspondente a um sistema π deslocalizado e o quadrupolo da molécula de CO_2 . Este efeito desestabilizador da interacção π -quadrupolo é ainda intensificado com o progressivo aumento do número de grupos halogénio substituintes utilizado.

Por outro lado, o efeito indutivo de localização de carga eléctrica no anel aromático benzénico gerado pela presença de um grupo halogénio substituinte caracteriza o primeiro como aceitador de carga que conduz a um aumento da acidez de alguns dos átomos de hidrogénio aromáticos. Este facto traduz-se no favorecimento de possíveis interacções fracas por pontes de hidrogénio entre os átomos de hidrogénio ácidos do anel aromático e um dos átomos de oxigénio da molécula de CO_2 . No entanto, segundo a referência supracitada os autores concluem que, a substituição de halogénio em sistemas aromáticos não deverá representar uma via favorável para o melhoramento da afinidade de CO_2 com um substrato sólido composto por anéis benzénicos.

O efeito de substituição de halogénio caracterizado pela presença quatro átomos de flúor como substituintes de hidrogénios aromáticos do anel benzénico mostrou que a interacção entre a molécula de CO_2 e moléculas de 1,2,4,5-tetrafluorobenzeno permite obter três configurações

estáveis do complexo $C_6H_2F_4---CO_2$ usando o funcional PW91/DNP que encontram-se indicadas como diferentes dímeros na **Figura 1-18** [94].

A configuração mais estável corresponde ao dímero A que evidencia uma energia de ligação de $BE = -4,658 \text{ kJ.mol}^{-1}$ correspondente a uma geometria na qual a molécula de CO_2 encontra-se posicionada lateralmente ao anel aromático benzénico entre dois átomos de flúor formando-se um ângulo de $67,7^\circ$ entre o plano do anel benzénico e o átomo de carbono do CO_2 [60]. Este dímero mostra que as distâncias entre as extremidades da molécula de CO_2 e os dois átomos de flúor correspondem a 3,33 e 3,17 Å, bem como, que a molécula de CO_2 possui um desvio angular da ligação O-C-O em $0,55^\circ$ relativamente ao ângulo raso (180°) característico da geometria linear da molécula de CO_2 isolada. Tal como é explicado na literatura [60], a estabilidade deste dímero pode então ser justificada por uma interacção fraca dipolo-dipolo existente entre o dipolo molecular intrínseco do ligando aromático e o dipolo induzido na molécula de CO_2 .

A segunda configuração mais estável do complexo de adsorção $C_6H_2F_4---CO_2$ é denominada por dímero B na **Figura 1-18** e possui uma energia de ligação de $BE = -3,140 \text{ kJ.mol}^{-1}$ correspondente a uma geometria molecular do complexo na qual a molécula de CO_2 está posicionada no topo do anel aromático halogenado com o seu eixo molecular perpendicular ao plano do anel aromático, sendo que, um dos átomos de oxigénio de CO_2 aponta aproximadamente para o centro de massa do anel aromático. Este átomo de oxigénio de CO_2 encontra-se a cerca de 3,59 Å do átomo de carbono aromático mais próximo e dista cerca de 3,51 Å do centro de massa do ligando. A estabilização deste dímero é justificada na literatura [60] pela fraca interacção electrostática entre a carga positiva do correspondente átomo carbono aromático induzida pelo efeito atractor de electrões dos átomos de flúor fortemente electronegativos dos grupos substituintes halogenados e a carga negativa do átomo de oxigénio em causa na molécula de CO_2 .

A terceira configuração mais estável do complexo de adsorção $C_6H_2F_4---CO_2$ é designada por dímero C na **Figura 1-18** correspondente a uma energia de ligação de $BE = -2,629 \text{ kJ.mol}^{-1}$ cuja geometria do complexo de adsorção mostra a molécula de CO_2 posicionada no topo do anel aromático paralelamente orientada em relação ao plano deste último. Neste dímero o átomo de carbono da molécula de CO_2 dista cerca de 4,04 Å do átomo de carbono aromático mais próximo e cerca de 3,85 Å do centro de massa do ligando.

Assim, para todas as geometrias do complexo de adsorção $C_6H_2F_4---CO_2$ analisadas na literatura o efeito de grupo substituinte tetrafluorado traduz-se no desfavorecimento da formação do correspondente complexo devido à destabilização da interacção π -quadrupolo quando a molécula de CO_2 está posicionada sobre o plano do anel aromático (“posição de topo de anel”). Este efeito desestabilizador é justificado na literatura pela sobreposição do carácter fortemente electronegativo de cada átomo de flúor ao seu carácter indutivo de carga sobre o anel

aromático benzénico. Em todas as geometrias do complexo de adsorção $C_6H_2F_4 \cdots CO_2$ encontradas na literatura a energia de ligação o sistema ligando- CO_2 é inferior à energia de ligação correspondente ao complexo de adsorção de benzeno não-substituído, $C_6H_6 \cdots CO_2$, apresentado anteriormente. Este facto mostra que, a presença de anéis aromáticos benzénicos substituídos com átomos de flúor traduz-se num efeito de redução da eficiência de captura de CO_2 pelos respectivos materiais adsorventes [94].

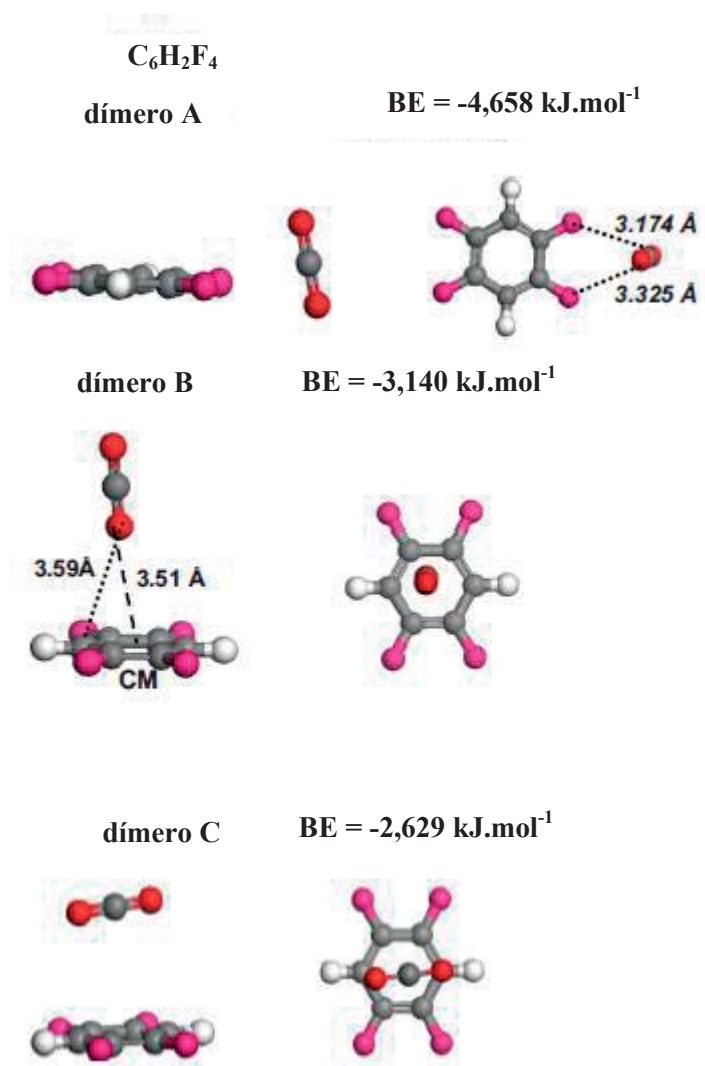


Figura 1-18 Conformações mais estáveis do complexo molecular $C_6H_2F_4 \cdots CO_2$ otimizado por DFT (adaptado de [94]).

Um outro sistema cujos resultados de simulação encontram-se reportados na literatura remete para o complexo de adsorção $C_6H_5Cl \cdots CO_2$. Neste caso, de acordo com os resultados disponíveis são encontradas quatro configurações estáveis distintas determinadas após a otimização de geometria do respectivo complexo de adsorção. A configuração mais estável deste sistema corresponde ao dímero A representado na **Figura 1-19** e para a qual a energia de ligação corresponde a $BE = -5,732 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e a molécula de CO_2 encontra-se posicionada

lateralmente ao anel aromático e fora do plano deste último formando-se um ângulo agudo entre ambos. Neste dímero, a molécula de CO₂ posiciona-se entre o átomo de cloro e um dos átomos de hidrogénio aromáticos do ligando evidenciando um desvio de 0,61° relativamente ao ângulo óptimo de 180° que caracteriza a geometria linear da molécula de CO₂ isolada. Segundo a literatura disponível, a justificação da estabilidade deste dímero advém de interações de ligações de hidrogénio cooperativas fracas entre um átomo de hidrogénio aromático e o átomo de oxigénio mais próximo da molécula de CO₂, C-H---O(CO₂), e interações semelhantes entre o átomo de carbono da molécula de CO₂ e o átomo de cloro do ligando aromático, C(CO₂)---Cl.

A segunda configuração mais estável para o complexo de adsorção C₆H₅Cl---CO₂ está identificada por intermédio do dímero B na **Figura 1-19**, sendo que, a sua energia de ligação corresponde a BE = -4,283 kJ.mol⁻¹. Neste dímero, o átomo de carbono da molécula de CO₂ e o átomo de carbono aromático mais próximo distam de 3,94 Å, enquanto a distância do primeiro ao centro de massa do ligando aromático corresponde a 3,95 Å. Tal como no caso do complexo de adsorção C₆H₂F₄---CO₂, a presença do átomo de cloro no complexo C₆H₅Cl---CO₂ induz um efeito atractor de electrões do anel aromático benzénico devido à sua elevada afinidade electrónica conduzindo à destabilização da interacção π-quadrupolo entre o anel aromático e a molécula de CO₂.

Por sua vez, a terceira configuração mais estável do complexo e adsorção C₆H₅Cl---CO₂ corresponde ao dímero C na **Figura 1-19** possuindo uma energia de ligação de BE = -2,916 kJ.mol⁻¹ e representando um interacção de ligação de halogénio fraca entre o átomo de cloro substituinte do anel aromático benzénico e o átomo de oxigénio da molécula de CO₂ mais próximo, C-Cl---O. Neste dímero, a distância Cl---O corresponde a 3,43 Å e forma-se um ângulo de ligação de aproximadamente 168°, sendo que, esta geometria do complexo de adsorção traduz a sua estabilidade por intermédio de interações de transferência de carga doador-aceitador semelhantes a ligações de hidrogénio. Neste caso, o átomo de halogénio exhibe um comportamento de ácido de Lewis e o átomo de oxigénio da molécula de CO₂ comporta-se como base de Lewis.

Quanto à quarta configuração mais estável do complexo e adsorção C₆H₅Cl---CO₂ pode mencionar-se que, esta encontra-se indicada sob a forma do dímero D na **Figura 1-19** e possui uma energia de ligação de BE = -2,680 kJ.mol⁻¹. A geometria molecular do complexo de adsorção correspondente caracteriza-se pelo posicionamento da molécula de CO₂ no topo do anel aromático benzénico com o seu eixo molecular quase perpendicular ao plano deste último, sendo que, o átomo de oxigénio mais próximo dista 3,72 Å do centro de massa do ligando [94].

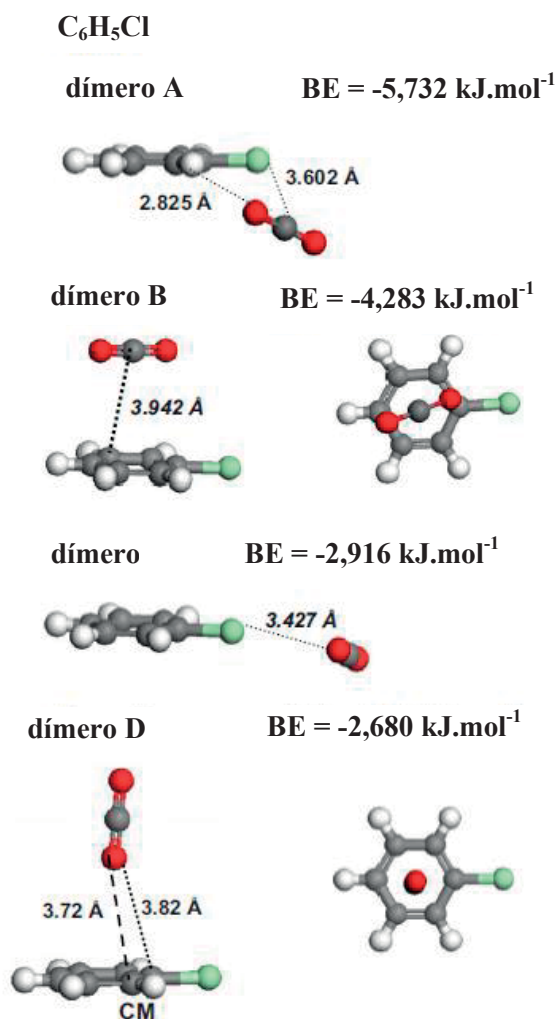


Figura 1-19 Conformações mais estáveis do complexo molecular C₆H₅Cl---CO₂ otimizado por DFT (adaptado de [94]).

Do mesmo modo que no caso anterior, a literatura disponível mostra que o complexo de adsorção C₆H₅Br---CO₂ é também caracterizado por quatro configurações estáveis ilustradas na **Figura 1-20**.

Assim, a configuração mais estável do complexo de adsorção C₆H₅Br---CO₂ evidencia uma energia de ligação de BE = -5,144 kJ.mol⁻¹, sendo que, a geometria molecular correspondente está identificada sob a forma do dímero A na **Figura 1-20**. Neste dímero a molécula de CO₂ encontra-se lateralmente posicionado em relação ao maior eixo do ligando mas fora do plano do anel aromático entre o átomo de bromo e um átomo de hidrogénio aromático adjacente. O átomo de carbono da molécula de CO₂ dista 3,94 Å do átomo de bromo, C(CO₂)---Br, enquanto a distância entre um dos átomos de oxigénio da molécula de CO₂ e o átomo de hidrogénio aromático mais próximo do substituinte de bromo, C(CO₂)---H(aromático) corresponde a 2,92 Å. A estabilidade deste dímero é justificada pela interacção electrostática fraca do quadrupolo da molécula de CO₂ com o átomo de bromo do ligando aromático, bem como, por uma ligação de hidrogénio fraca entre um dos átomos de oxigénio da molécula de

CO₂ e o átomo de hidrogénio aromático mais próximo do átomo de bromo e, ainda, pela existência de um ângulo de ligação H---O=C de cerca de 113° próximo do ângulo típico de 120° característico das ligações de hidrogénio convencionais.

A segunda configuração mais estável do complexo de adsorção C₆H₅Br---CO₂ caracteriza-se por possuir uma energia de ligação de BE = -4,490 kJ.mol⁻¹ correspondente à geometria molecular ilustrada pelo dímero B na **Figura 1-20** e na qual a molécula de CO₂ posiciona-se no topo do anel aromático benzénico. Neste dímero verifica-se que a interacção π -quadrupolo é desestabilizada por acção do átomo de bromo substituinte devido ao efeito atractor de electrões do anel aromático devido à elevada afinidade electrónica do halogéneo em causa.

Quanto à terceira configuração mais estável do complexo de adsorção C₆H₅Br---CO₂ pode referir-se que, esta compreende uma energia de ligação de BE = -3,488 kJ.mol⁻¹ sendo identificada pelo dímero C na **Figura 1-20**. A geometria molecular do respectivo complexo de adsorção caracteriza-se pela interacção de ligação de halogéneo existente entre o átomo de bromo do ligando aromático e o átomo de oxigénio da molécula de CO₂ mais próximo do halogénio formando um ângulo de ligação C-Br---O típico deste tipo de interacções com um valor de aproximadamente 168°.

Por sua vez, a quarta configuração mais estável do complexo de adsorção C₆H₅Br---CO₂ remete para uma geometria molecular na qual a molécula de CO₂ posiciona-se no topo do anel aromático benzénico com um dos átomos de oxigénio disposto em posição perpendicular ao centro de massa do anel aromático a uma distância de 4,02 Å. Esta geometria encontra-se indicada na **Figura 1-20** sob a forma do dímero D para a qual a energia de ligação correspondente apresenta o valor de BE = -1.336 kJ.mol⁻¹ [94].

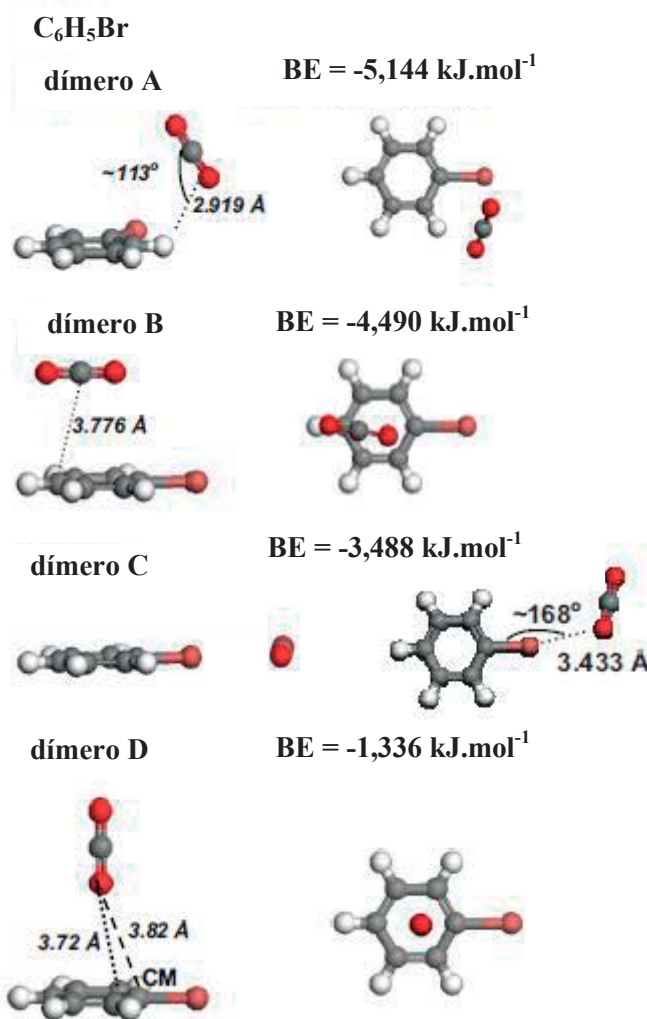


Figura 1-20 Conformações mais estáveis do complexo molecular C₆H₅Br---CO₂ otimizado por DFT (adaptado de [94]).

No sentido de melhorar a compreensão do efeito de polissubstituição de um anel aromático benzénico na afinidade de CO₂ em materiais adsorventes, a literatura científica disponível mostra que, o complexo de adsorção C₆H₄Br₂---CO₂ evidencia cinco configurações estáveis obtidas pela optimização de geometria *ab initio* usando um funcional DFT GGA PW91/DNP como efectuado para as situações descritas acima. Estas configurações estáveis para o complexo de adsorção em causa encontram-se devidamente indicadas na **Figura 1-21**.

Assim, a configuração mais estável do complexo de adsorção C₆H₄Br₂---CO₂ caracteriza-se por possuir uma energia de ligação de $BE = -6,64 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para uma geometria molecular na qual a molécula de CO₂ posiciona-se lateralmente ao anel aromático de modo quase complanar com este último com um pequeno desvio de 6° para o ângulo torsional C-H(aromático)---C-O(CO₂). Esta geometria encontra-se identificada no dímero A da **Figura 1-21**. Neste dímero, o átomo de carbono da molécula de CO₂ dista 3,69 Å do átomo de bromo mais próximo enquanto o átomo de oxigénio da primeira encontra-se a uma distância de 2,66 Å

do átomo de hidrogénio aromático mais próximo. A estabilidade desta geometria molecular deve-se à existência de uma ligação de hidrogénio fraca cooperativa entre o átomo de oxigénio da molécula de CO₂ e os hidrogénios aromáticos, H(aromático---O=C). A superior acidez destes átomos de hidrogénio aromáticos resulta do duplo efeito atractor de electrões dos átomos de bromo substituintes em posição 1,4 que traduz um favorecimento relativo desta geometria o complexo de adsorção C₆H₄Br₂---CO₂ quando comparado com o complexo de adsorção de benzeno C₆H₆---CO₂.

A segunda configuração mais estável do complexo de adsorção C₆H₄Br₂---CO₂ possui uma energia de ligação de BE = -3,620 kJ.mol⁻¹ correspondente à geometria identificada pelo dímero B na **Figura 1-21** na qual a molécula de CO₂ encontra-se posicionada de modo a que um dos seus átomos de oxigénio está direccionado no sentido do átomo de bromo substituinte do anel aromático benzénico a uma distância de 3,43 Å com um ângulo de ligação C-Br---O de 169° dispondo estes três átomos num arranjo quase linear. A interacção subjacente a este tipo de geometria é denominada por interacção de halogénio, Br---O.

A terceira configuração mais estável do complexo de adsorção C₆H₄Br₂---CO₂ assemelha-se à anterior em termos de estabilidade da geometria molecular em causa visto que a energia de ligação correspondente apresenta o valor de BE = -3,576 kJ.mol⁻¹. No entanto, ao contrário da configuração anterior, esta terceira geometria molecular caracteriza-se pelo facto de a molécula de CO₂ encontrar-se posicionada no topo do anel aromático com o eixo da primeira perpendicular ao plano do segundo para uma distância de 3,50 Å entre o átomo de oxigénio da molécula de CO₂ mais próximo do anel aromático e o centro de massa deste último. Esta geometria encontra-se identificada no dímero C da **Figura 1-21**, sendo que, a sua estabilidade é justificada pelas interacções electrostáticas entre cargas do par de electrões não-ligante do átomo de oxigénio da molécula de CO₂ e a carga positiva do anel aromático benzénico induzida pela afinidade electrónica dos átomos de bromo substituintes do ligando aromático.

Quanto à quarta configuração mais estável do complexo de adsorção C₆H₄Br₂---CO₂ pode referir-se que, esta é também semelhante às duas configurações anteriores no que respeita à estabilidade da geometria molecular obtida, visto que a sua energia de ligação corresponde ao valor de BE = -3,517 Å. Esta geometria encontra-se ilustrada no dímero D da **Figura 1-21**, e a sua estabilidade caracteriza-se por uma interacção de hidrogénio fraca entre um dos átomos de oxigénio da molécula de CO₂ e um átomo de hidrogénio aromático distanciados por 2,70 Å.

Por último, a quinta configuração mais estável do complexo de adsorção C₆H₄Br₂---CO₂ corresponde a uma geometria na qual a molécula de CO₂ localiza-se no topo do anel, sendo que, o átomo de carbono desta posiciona-se a uma distância de 3,94 Å do átomo de carbono aromático mais próximo, distando ainda do centro de massa do ligando por 3,85 Å. Esta geometria encontra-se identificada por intermédio do dímero E da **Figura 1-21** possuindo uma energia de ligação de BE = -3,081 kJ.mol⁻¹ justificada pela forte desestabilização da interacção

π -quadrupolo devida ao efeito atrator de electrões induzido pela presença dos dois átomos de bromo substituintes do ligando aromático.

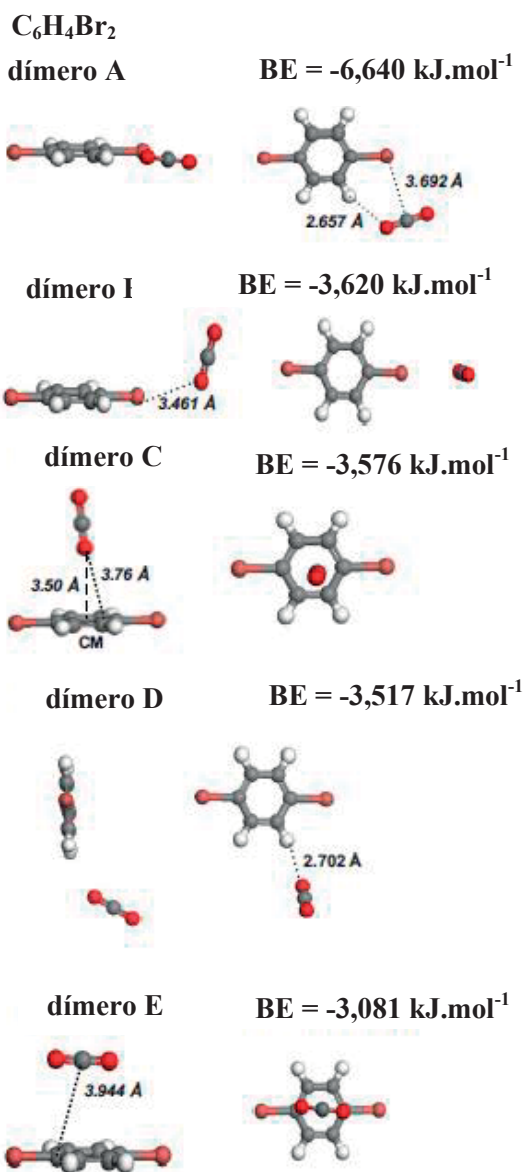


Figura 1-21 Conformações mais estáveis do complexo molecular C₆H₄Br₂---CO₂ otimizado por DFT (adaptado de [94]).

1.9.1.2 Efeito de Substituinte Alquílo (Metilo)

A substituição de átomos de hidrogénio de um anel aromático benzénico por grupos alquílicos metilo traduz-se num efeito indutivo positivo que reforça a interacção CO₂-anel aromático, sendo que, a variação de energia de ligação do sistema pode atingir 3 kJ.mol⁻¹ para o caso de tetrametilbenzeno [94]. Neste tipo de sistemas os átomos de hidrogénio metílicos evidenciam um carácter relativamente ácido que, segundo os resultados publicados na

literatura, contribui para um aumento da estabilidade dos respectivos complexos de adsorção resultantes da interacção intermolecular CO_2 -H metílico por efeito de ligação de hidrogénio fraca. Deste modo, a mono e polissubstituição de grupos metilo no anel aromático benzénico contribui positivamente para o aumento da afinidade de CO_2 para o substrato aromático eventualmente presente no material adsorvente.

De acordo com a informação veiculada pela literatura científica disponível, o estudo computacional da interacção entre a molécula de CO_2 e moléculas de derivados mono, di e polissubstituídos de metilbenzeno usando a teoria do funcional da densidade, DFT, por intermédio do funcional PW91/DNP permitiu identificar diferentes geometrias estáveis dos diversos complexos de adsorção em causa.

Os resultados do estudo acima referido mostram que para o caso do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{---CO}_2$ são encontradas quatro configurações estáveis distintas que encontram-se representadas na **Figura 1-22**.

Assim, a configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{---CO}_2$ encontra-se identificada como dímero A na **Figura 1-22** e remete para uma geometria na qual a molécula de CO_2 está posicionada no topo do anel com uma distância entre o átomo de carbono de CO_2 e o átomo de carbono aromático mais próximo avaliada em 3,87 Å, enquanto o átomo de carbono de CO_2 dista 3,67 Å do centro de massa do ligando. Esta geometria mostra que as distâncias acima indicadas são mais curtas do que as observadas para o complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_6\text{---CO}_2$ (3,99 Å e 3,74 Å respectivamente) indiciando uma maior estabilidade do complexo de adsorção monosubstituído com um grupo metilo. A energia de ligação desta configuração mais estável é de $\text{BE} = -6,519 \text{ kJ.mol}^{-1}$ permitindo também comprovar a maior estabilidade deste complexo de adsorção comparativamente ao complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_6\text{---CO}_2$ ($\text{BE} = -5,572 \text{ kJ.mol}^{-1}$). A estabilidade desta primeira estrutura mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{---CO}_2$ é justificada pela intensificação da interacção electrão π -quadrupolo devido à presença do grupo substituinte metilo que actua como doador de electrões ao anel aromático. Este facto, traduz-se ainda num aumento de acidez dos átomos de hidrogénio metílicos que favorece o estabelecimento de uma interacção típica de ligação de hidrogénio fraca com o átomo de oxigénio da molécula de CO_2 mais próximo distando entre si em 3,25 Å.

A segunda configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{---CO}_2$ corresponde a uma geometria molecular identificada como dímero B na **Figura 1-22** na qual a molécula de CO_2 posiciona-se lateralmente à molécula de ligando aromático com uma disposição perpendicular ao plano do anel aromático em oposição ao grupo metilo substituinte. Neste dímero, Neste dímero, as distâncias entre o respectivo átomo de oxigénio da molécula de CO_2 mais próximo de dois átomos de hidrogénio aromáticos correspondem a 3,30 Å e 3,29 Å, sendo que, a estabilização desta geometria molecular é provavelmente devida a uma interacção

electrostática muito fraca entre os átomos de oxigénio de CO₂ e os átomos de hidrogénio aromáticos. A sua energia de ligação assume o valor de BE = -2,591 kJ.mol⁻¹.

Quanto à terceira e quarta configurações mais estáveis do complexo de adsorção C₆H₅CH₃---CO₂ pode mencionar-se que, estas reportam-se a geometrias moleculares particularmente menos estáveis do que as anteriores identificadas sob a forma dos dímeros C e D na na **Figura 1-22** com energias de ligação avaliadas em BE = -1,950 kJ.mol⁻¹ e BE = -1,880 kJ.mol⁻¹, respectivamente. Nestas geometrias a molécula de CO₂ está localizada lateralmente ao grupo metilo do ligando aromático, sendo que, a distância mais curta entre um dos átomos de oxigénio da molécula de CO₂ e o átomo de hidrogénio aromático mais estável, O(CO₂)---H(aromático) é avaliada em 3,30 Å e 3,05 Å para a terceira e quarta configurações mais estáveis, respectivamente. No caso particular da quarta configuração mais estável o ângulo de ligação entre a molécula de CO₂ e o átomo de hidrogénio aromático mais próximo corresponde a 110° [94].

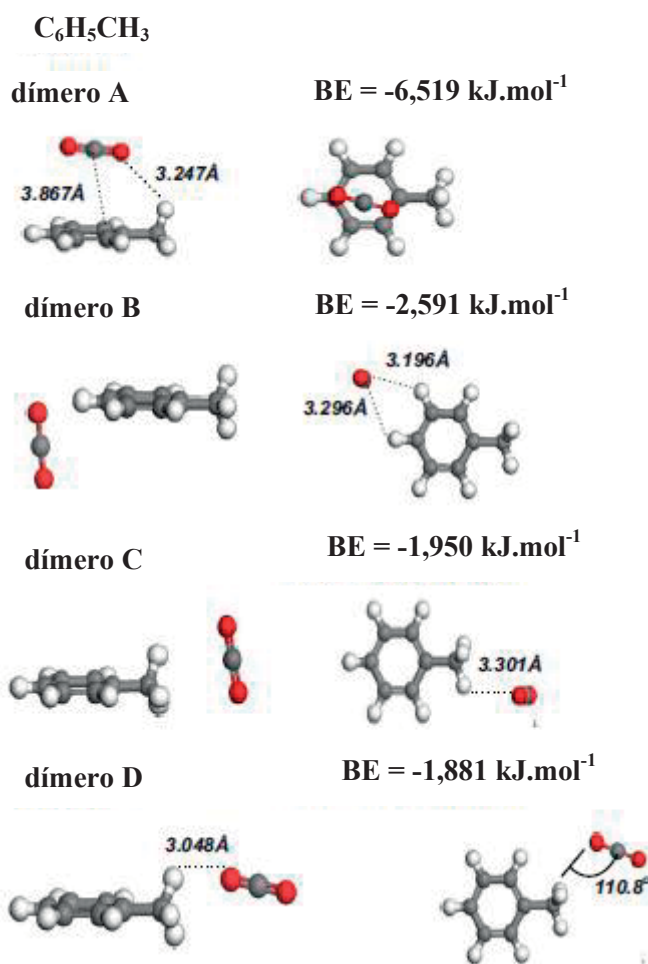


Figura 1-22 Conformações mais estáveis do complexo molecular C₆H₅CH₃---CO₂ otimizado por DFT (adaptado de [94]).

Com base na mesma referência da literatura, os autores encontraram quatro configurações estáveis para o complexo e adsorção formado por um ligando aromático benzénico dimetilsustituído em posição 1,4 e pela molécula de CO_2 , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{---CO}_2$.

Do mesmo modo que indicado na situação anterior, os resultados dos estudos computacionais disponíveis mostram que a configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{---CO}_2$ corresponde a uma geometria molecular identificada pelo dímero A na **Figura 1-23** e na qual a molécula de CO_2 está situada no topo do anel aromático benzénico mais próxima de um dos grupos metilo substituintes do ligando aromático. A energia de ligação deste dímero corresponde a $\text{BE} = -7,725 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, mostrando que o efeito de dissustituição de grupo metilo intensifica ainda mais a interacção π -quadrupolo entre o anel aromático e a molécula de CO_2 característica desta geometria molecular. Neste caso, o efeito indutivo de doação de electrões de cada grupo metilo ao anel aromático justifica a superior estabilidade deste dímero relativamente aos complexos de adsorção de ligando aromático não-sustituído e monosustituído, ($\text{C}_6\text{H}_6\text{---CO}_2$ e $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{---CO}_2$), respectivamente. Para esta geometria molecular, a distância entre um dos átomos de oxigénio da molécula de CO_2 e o átomo de hidrogénio aromático mais próximo corresponde a $3,81 \text{ \AA}$ com um ângulo de interacção de $126,37^\circ$ característico de uma interacção de ligação de hidrogénio fraca.

A segunda configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{---CO}_2$ possui uma energia de ligação de $\text{BE} = -6,418 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para uma geometria molecular na qual os grupos metilo alternados apresentam uma distorção angular de 24° de um átomo de hidrogénio metílico entre si. Esta geometria molecular encontra-se identificada pelo dímero B na **Figura 1-23** correspondendo a um posicionamento de topo de anel aromático benzénico quase diagonal da molécula de CO_2 relativamente aos dois grupos metilo. Este dímero mostra também uma estabilidade fundamentada na intensificação da interacção π -quadrupolo entre o ligando aromático e a molécula de CO_2 quando comparado com o complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_6\text{---CO}_2$. As distâncias de ligação entre um dos átomos de oxigénio da molécula de CO_2 e os respectivos átomos de hidrogénio metílicos mais próximos, $\text{O}(\text{CO}_2)\text{---H}(\text{metílico})$ são avaliadas em $3,63 \text{ \AA}$ e $3,52 \text{ \AA}$.

A terceira configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{---CO}_2$ caracteriza-se por uma energia de ligação de $\text{BE} = -3,214 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ associada a uma geometria molecular na qual a molécula de CO_2 posiciona-se lateralmente ao anel aromático junto de um dos grupos metilo substituintes como indicado pelo dímero C na **Figura 1-23**. Neste dímero, cada átomo de oxigénio da molécula de CO_2 e os respectivos átomos de hidrogénio metílicos mais próximos distam entre si de $3,10 \text{ \AA}$ e $3,25 \text{ \AA}$. A redução de estabilidade deste dímero comparativamente às configurações anteriores para o mesmo tipo de complexo de adsorção é

justificada pela diminuição da intensidade de interacção π -quadrupolo entre o ligando aromático e a molécula de CO_2 .

A quarta configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\cdots\text{CO}_2$ assemelha-se à anterior possuindo uma energia de ligação de $\text{BE} = -3,149 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para uma geometria molecular na qual a molécula de CO_2 encontra-se disposta lateralmente ao anel aromático junto de um dos grupos metilo substituintes tal como indicado pelo dímero D na **Figura 1-23**. Neste caso, cada átomo de oxigénio da molécula de CO_2 e os respectivos átomos de hidrogénio metílicos mais próximos encontram-se às distâncias de $3,42 \text{ \AA}$ e $2,92 \text{ \AA}$ com um desvio de 7° da conformação eclipsada dos dois grupos metilo [94].

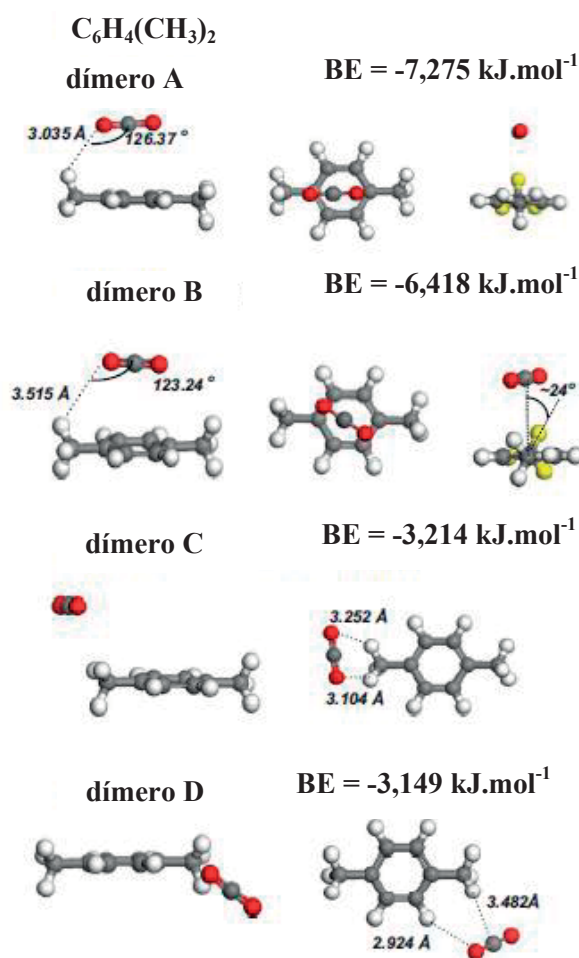


Figura 1-23 Conformações mais estáveis do complexo molecular $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\cdots\text{CO}_2$ otimizado por DFT (adaptado de [94]).

Recorrendo à mesma fonte de informação da literatura científica analisada para a descrição dos complexos de adsorção anteriores [60], os autores reportam a existência de seis configurações estável para o complexo de adsorção formado por uma molécula de ligando de 1,2,4,5-tetrametilbenzeno e uma molécula de CO₂, C₆H₂(CH₃)₄---CO₂.

Assim, a configuração mais estável do complexo de adsorção C₆H₂(CH₃)₄---CO₂ possui uma energia de ligação avaliada em BE = -8,512 kJ.mol⁻¹ correspondente a uma geometria molecular tal que a molécula de CO₂ dispõe-se no topo do anel aromático numa localização mais próxima a um dos grupos metilo. A geometria molecular em causa encontra-se indicada pelo dímero A na **Figura 1-24**, sendo que, o átomo de carbono da molécula de CO₂ dista 3,67 Å do átomo de carbono aromático mais próximo, enquanto um dos átomos de oxigénio da molécula de CO₂ interage por ligação de hidrogénio fraca com o átomo de hidrogénio metílico mais próximo a uma distância de 3,21 Å formando um ângulo de interacção de 115,4°. Este facto associado à intensificação da interacção π -quadrupolo entre o anel aromático e a molécula de CO₂ devida ao efeito doador de electrões de cada grupo metilo substituinte justificam a estabilidade deste dímero quando comparada com os complexos de adsorção de derivados metílicos anteriores, bem como, com o complexo de adsorção C₆H₆---CO₂.

A segunda configuração mais estável do complexo de adsorção C₆H₂(CH₃)₄---CO₂ corresponde a uma geometria molecular de posicionamento da molécula de CO₂ no topo do anel aromático com uma energia de ligação de BE = -8,447 kJ.mol⁻¹ tal como indicado pelo dímero B na **Figura 1-24**. Neste dímero a molécula de CO₂ encontra-se centrada relativamente ao plano do anel aromático benzénico com distâncias similares entre os átomos de oxigénio da molécula de CO₂ e os respectivos átomo de hidrogénio metílicos mais próximos compreendidas em 3,35 Å, 3,51 Å, 3,57 Å e 3,58 Å. Para a primeira distância de interacção a molécula de CO₂ forma um ângulo H(metílico)---O(CO₂) de 127,2° característico de interacções de ligação de hidrogénio.

Para o caso da terceira e quarta configurações mais estáveis do complexo de adsorção C₆H₂(CH₃)₄---CO₂ as energias de ligação correspondem respectivamente a BE = -8,357 kJ.mol⁻¹ e BE = -8,149 kJ.mol⁻¹. As geometrias moleculares destas duas configurações encontram-se indicadas sob a forma dos dímeros C e D na **Figura 1-24**. Na terceira configuração mais estável a geometria molecular correspondente mostra a molécula de CO₂ posicionada no topo do anel aromático, sendo que, a distância do átomo de carbono de CO₂ ao átomo de carbono aromático mais próximo é de 3,613 Å, enquanto as respectivas interacções H(metílico)---O(CO₂) distam 3,06 Å e 3,26 Å formando um ângulo de interacção H(metílico)---O=C de 116,7 Å. Por sua vez, a quarta configuração mais estável é representada por uma geometria molecular muito semelhante à anterior onde o átomo de carbono de CO₂ e átomo de carbono aromático mais próximo distam de 3,542 Å enquanto as respectivas interacções H(metílico)---O(CO₂) ocorrem

às distâncias de 3,16 Å e 3,23 Å formando um ângulo de interacção H(metílico)---O=C de 117,1°. A razão subjacente à menor estabilidade deste dímeros quando comparados ao dímero A na **Figura 1-24** pode dever-se a efeitos de repulsão electrostática que contrariem o efeito estabilizador da intensificação da interacção π -quadrupolo entre o anel aromático e a molécula de CO₂.

Quanto à quinta e à sexta configurações mais estáveis do complexo de adsorção C₆H₂(CH₃)₄---CO₂ pode mencionar-se que estas possuem uma energia de ligação de BE = -6,146 kJ.mol⁻¹ e de BE = -3,584 kJ.mol⁻¹ correspondentes às geometrias moleculares identificadas pelos dímeros E e F na **Figura 1-24**. Na quinta configuração, a superior estabilidade quando comparada à configuração seguinte é justificada pela intensificação parcial da interacção π -quadrupolo entre o anel aromático e a molécula de CO₂ situada a 3,549 Å do centro de massa do ligando aromático, bem como, por interacções de ligação de hidrogénio entre um dos átomos de oxigénio da molécula de CO₂ e o respectivo átomo de hidrogénio metílico mais próximo situado a uma distância de 4,05 Å. Nesta geometria a molécula de CO₂ encontra-se centrada e rodada a 90° relativamente aos grupos metilo substituintes do ligando aromático, pelo que, a interacção entre os átomos de oxigénio da molécula de CO₂ e os hidrogénios acídicos de todos os grupos metilo do ligando aromático é particularmente desfavorecida.

Por sua vez, a sexta configuração mais estável do complexo de adsorção C₆H₂(CH₃)₄---CO₂ corresponde a uma geometria molecular na qual a molécula de CO₂ dispõem-se lateralmente ao anel aromático em posição perpendicular ao mesmo. Nesta geometria molecular, cada átomo de oxigénio da molécula de CO₂ dista do respectivo átomo de hidrogénio metílico mais próximo em 3,16 Å e 3,29 Å. Neste caso, a menor estabilidade do dímero em causa deve-se a um desfavorecimento relativamente elevado da interacção π -quadrupolo entre o anel aromático e a molécula de CO₂ que não é compensada pelo efeito ácido em ligações de hidrogénio H(metílico)---O(CO₂) [94].

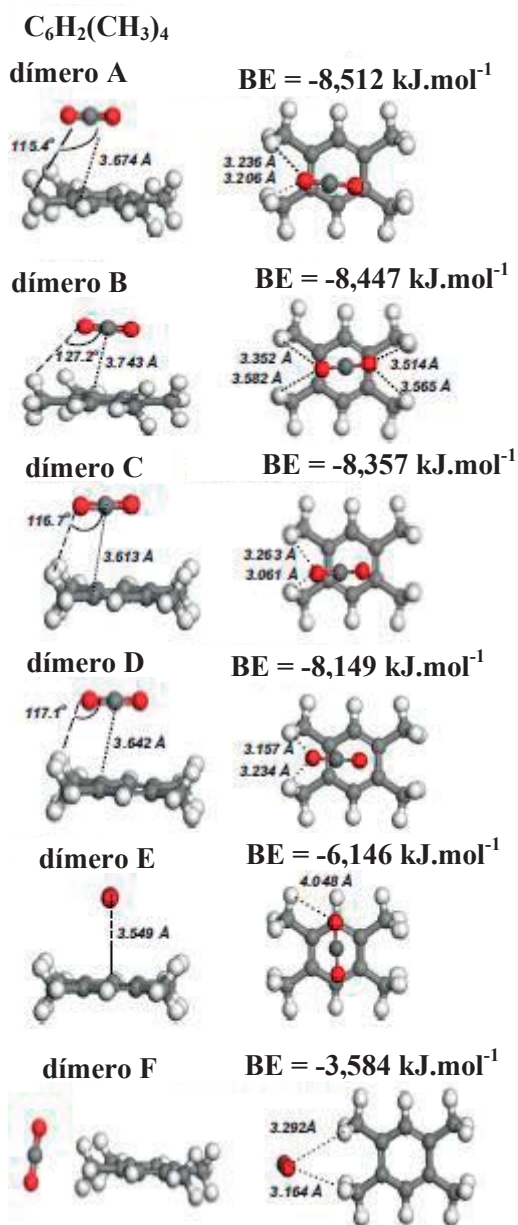


Figura 1-24 Conformações mais estáveis do complexo molecular $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4 \cdots \text{CO}_2$ otimizado por DFT (adaptado de [94]).

No gráfico da **Figura 1-25** é apresentado um resumo das energias de ligação das diversas configurações estáveis dos complexos de adsorção formados por ligandos aromáticos benzénicos sujeitos a efeitos indutivos de alguns grupos substituintes e por uma molécula de CO_2 [94].

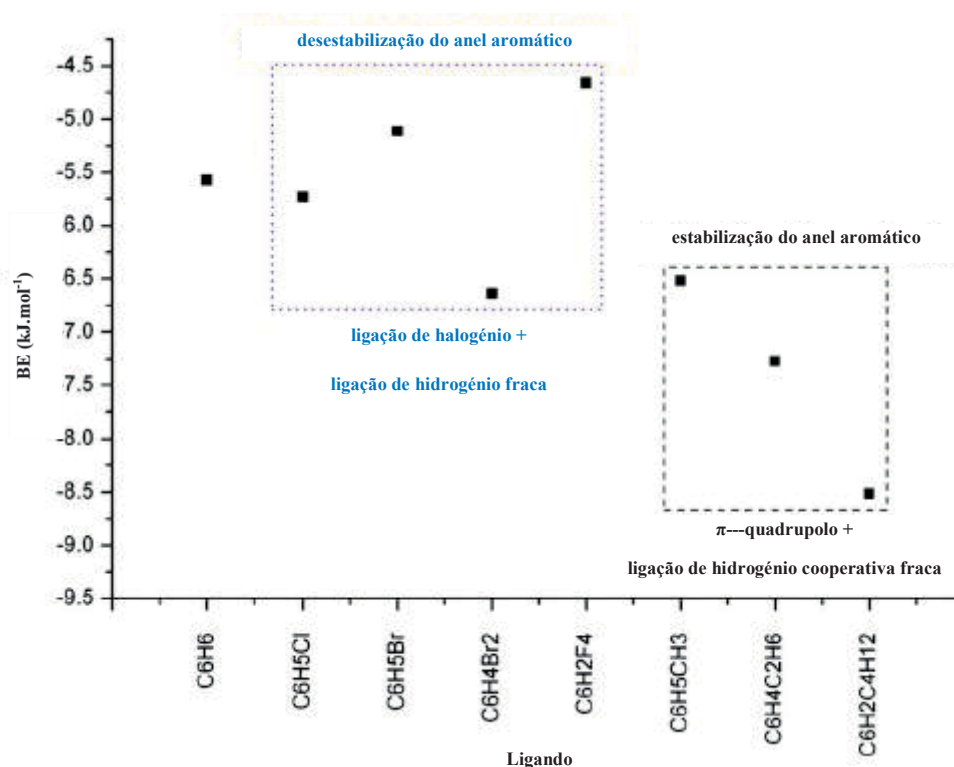


Figura 1-25 Gráfico de dispersão da Energia de Ligação dos diferentes tipos de complexos moleculares com CO₂. No eixo das abcissas indica-se os ligandos e as diferentes configurações a estes associadas. As diferentes classes de interações nos complexos moleculares estão identificadas por caixas coloridas (adaptado de [94]).

1.9.2 Efeitos de Polaridade e de Acidez na Interação entre CO₂ e o material adsorvente

Atendendo ao interesse suscitado por referências da literatura científica disponível a procura de uma informação mais detalhada acerca do efeito de substituição de grupos polares e de grupos ácidos em anéis aromáticos benzénicos relativamente à sua afinidade para a adsorção de CO₂ conduziu à recolha de um vasto conjunto de informação cuja aplicação na interpretação da estrutura química de materiais sólidos adsorventes constitui um tópico fundamental na interpretação da capacidade de adsorção dos mesmos para este gás de efeito de estufa. Neste sentido, de acordo com a literatura disponível [63] os tipos de interações intermoleculares mais fortes encontrados entre a molécula de CO₂ e ligandos aromáticos benzénicos substituídos com grupos funcionais nitro (NO₂), amino (NH₂), hidroxilo (OH), ácido sulfónico (SO₃H) e ácido carboxílico podem ser resumidos em duas classes: (i) interação entre o átomo de carbono da molécula de CO₂ e átomos doadores de pares de electrões não-ligantes, tais como, átomos de azoto e de oxigénio e, (ii) interação de ligação por pontes de hidrogénio entre átomos de hidrogénio de grupos ácidos (SO₃H e COOH) e os átomos de oxigénio da molécula de CO₂ polarizando esta última. Segundo os autores da referência indicada acima o

primeiro tipo de interacção é responsável por um aumento absoluto da energia de ligação do complexo de adsorção gerado que pode atingir o valor de $BE = -8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ quando comparado ao complexo de adsorção para o ligando de benzeno, $\text{C}_6\text{H}_6\text{---CO}_2$. Segundo o mesmo raciocínio, para o caso do segundo tipo de interacção indicado a energia de ligação do complexo de adsorção gerado pode atingir o valor de $\Delta BE = -3$ a -4 kJ.mol^{-1} , sendo que, o efeito combinado deste tipo de interacções com as outras interacções mais fracas pode conduzir a melhorias do valor absoluto da energia de ligação do respectivo complexo de adsorção avaliadas em $\Delta BE = -10$ a -11 kJ.mol^{-1} relativamente ao complexo de adsorção de $\text{C}_6\text{H}_6\text{---CO}_2$ [98].

No sentido de compreender o efeito de substituinte polar e de substituinte ácido na afinidade de um ligando aromático benzénico descreve-se em seguida os principais resultados publicados neste tópico.

1.9.2.1 Efeito de Substituinte Polar

De acordo com a informação veiculada na literatura científica recente o complexo de adsorção gerado entre um ligando aromático substituído com um grupo funcional nitro (NO_2) e uma molécula de CO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{---CO}_2$, caracteriza-se por possuir três geometrias moleculares estáveis como indicado na **Figura 1-26**.

Assim, a configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{---CO}_2$, possui uma energia de ligação de $BE = -10,56 \text{ kJ.mol}^{-1}$ correspondente a uma geometria molecular na qual a molécula de CO_2 está posicionada junto do grupo NO_2 do ligando aromático quase perpendicularmente ao plano do anel aromático benzénico como indicado pelo dímero A na **Figura 1-26**. A grande estabilidade deste dímero é baseada na forte interacção electrostática existente entre a molécula de CO_2 e o grupo nitro. Esta interacção electrostática ocorre entre os dois átomos de oxigénio do grupo nitro e o átomo de carbono da molécula de CO_2 a uma distância de cerca de $3,17 \text{ \AA}$.

A segunda configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{---CO}_2$, remete para uma geometria molecular na qual a molécula de CO_2 posiciona-se no topo do anel aromático benzénico e cuja energia de ligação é avaliada em $BE = -4,38 \text{ kJ.mol}^{-1}$, como indicado pelo dímero B na **Figura 1-26**. Neste dímero, o átomo de carbono da molécula de CO_2 dista $3,77 \text{ \AA}$ do átomo de carbono aromático mais próximo e a interacção que justifica a estabilização da sua geometria molecular corresponde à interacção π -quadrupolo. No entanto, verifica-se que esta geometria molecular desfavorece a afinidade do CO_2 ao ligando aromático quando comparada ao complexo de adsorção de $\text{C}_6\text{H}_6\text{---CO}_2$ devido ao facto de o grupo nitro constituir um grupo atractor de electrões do anel aromático devido à elevada electronegatividade

dos átomos de azoto e e oxigénio contribuindo, consequentemente, para a destabilização parcial da interação π -quadrupolo existente entre o ligando aromático e a molécula de CO_2 .

Quanto à terceira configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\cdots\text{CO}_2$ pode mencionar-se que, a sua energia de ligação corresponde a $-3.64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a geometria molecular identificada pelo dímero C da **Figura 1-26**. Neste dímero a molécula de CO_2 posiciona-se quase perpendicularmente ao plano do anel aromático em oposição ao grupo nitro substituinte do ligando aromático, sendo que o átomo de oxigénio da molécula de CO_2 dista $2.93 \text{ \AA}$ do átomo de hidrogénio aromático formando um ângulo de interação $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}(\text{aromático})$ de 121.7° característico de uma interação de ligação de hidrogénio fraca. Este dímero baseia a sua baixa estabilidade no facto de este tipo de interação ser menos eficiente quando comparado com os tipos de interação intermolecular identificados presentes nos dímeros A e B na **Figura 1-26** [98].

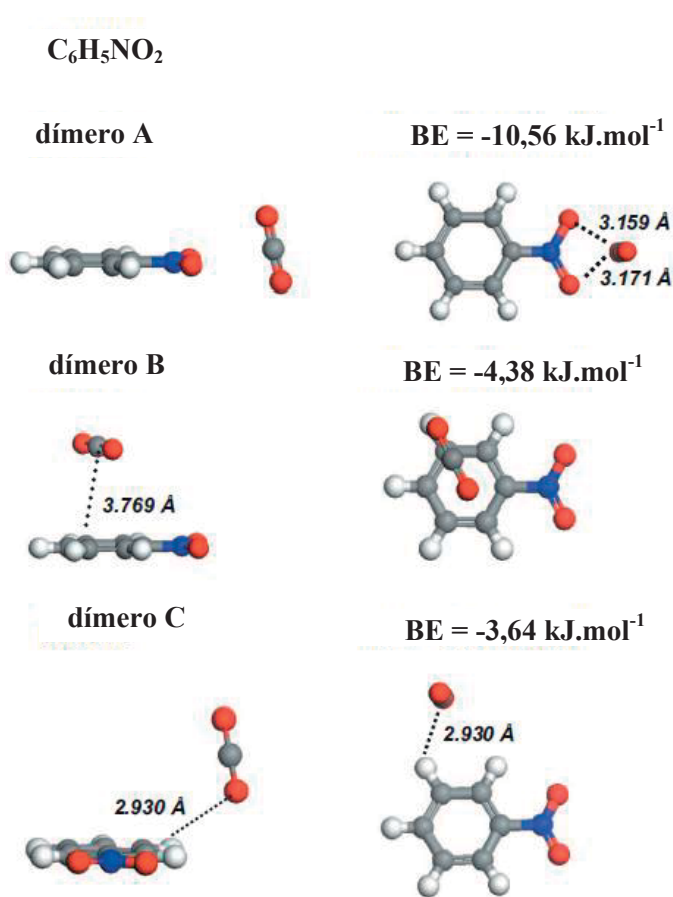


Figura 1-26 Conformações mais estáveis do complexo molecular $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\cdots\text{CO}_2$ otimizado por DFT (adaptado de [98]).

De modo análogo, segundo a análise da mesma referência da literatura científica indicada acima [98] os resultados dos estudos computacionais publicados mostram que o complexo de adsorção gerado entre um ligando aromático substituído com um grupo funcional

amino (NH_2) e uma molécula de CO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdots\text{CO}_2$, evidencia seis geometrias moleculares estáveis como indicado na **Figura 1-27**.

Deste modo, a configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdots\text{CO}_2$, corresponde a uma geometria molecular na qual a molécula de CO_2 encontra-se posicionada no topo do ligando aromático junto do grupo substituinte amino e possui uma energia de ligação de $\text{BE} = -13,34 \text{ kJ.mol}^{-1}$ como indicado pelo dímero A na **Figura 1-27**. A superior estabilidade deste dímero é justificada pelo efeito doador de electrões não-ligantes ao átomo de carbono da molécula de CO_2 por parte do átomo de azoto do grupo amino (NH_2) do ligando aromático permitindo uma forte interacção a uma distância de $3,07 \text{ \AA}$.

A segunda configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdots\text{CO}_2$, caracteriza-se por possuir uma energia de ligação avaliada em $\text{BE} = -9,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ como indicado pelo dímero B na **Figura 1-27** para uma geometria molecular onde a molécula de CO_2 encontra-se localizada no topo do ligando aromático entre o centro do anel aromático e o grupo substituinte. Esta configuração compreende a estabilização do complexo $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdots\text{CO}_2$ gerado por intermédio de duas interacções electrostáticas fracas simultâneas, ou seja, uma interacção π -quadrupolo caracterizada pela distância de interacção $\text{C}(\text{CO}_2)\cdots\text{C}(\text{aromático})$ a uma distância de $3,60 \text{ \AA}$ e uma interacção de ligação de hidrogénio fraca para uma distância de interacção $\text{O}(\text{CO}_2)\cdots\text{H}(\text{NH}_2)$ avaliada em $3,13 \text{ \AA}$.

A terceira configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdots\text{CO}_2$ encontra-se identificada pelo dímero C da **Figura 1-27** correspondendo a uma geometria molecular cuja energia de ligação é avaliada em $\text{BE} = -9,19 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Neste dímero, a molécula de CO_2 localiza-se relativamente próximo do grupo amino do ligando substituinte, pelo que, o complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdots\text{CO}_2$ por intermédio de duas interacções de ligação de hidrogénio fraca. A interacção mais intensa ocorre entre um dos átomos de oxigénio da molécula de CO_2 e o respectivo átomo de hidrogénio amínico mais próximo, $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}(\text{NH}_2)$, enquanto a interacção mais fraca é verificada entre um dos átomos de oxigénio da molécula de CO_2 e o respectivo átomo de hidrogénio aromático mais próximo, $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}(\text{aromático})$. A energia de ligação relativamente baixa deste dímero é ainda justificada pelo elevado ângulo de interacção $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}(\text{NH}_2)$ avaliado em 141° comparativamente ao ângulo óptimo de 120° característico das interacções de ligações de hidrogénio, sendo que, o ângulo de ligação de $112,3^\circ$ para a interacção $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}(\text{aromático})$ contrapõe-se ao efeito desestabilizador da primeira.

Quanto à quarta configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdots\text{CO}_2$ importa mencionar que, remete para o dímero D da **Figura 1-27** correspondente a uma geometria molecular com uma energia de ligação de $\text{BE} = 8,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Neste dímero, a molécula de CO_2 posiciona-se junto do grupo substituinte amino do ligando aromático mas num local oposto e mais afastado relativamente à situação anterior (dímero C, **Figura 1-27**). A

estabilidade do mesmo é então justificada por uma interacção intermolecular de ligação de hidrogénio fraca, $\text{O}(\text{CO}_2)\cdots\text{H}(\text{NH}_2)$, que ocorre para uma distância de 2,68 Å e formando um ângulo de ligação de 117°.

A quinta configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdots\text{CO}_2$ é reportada a uma geometria molecular com uma energia de ligação de $\text{BE} = -6,57 \text{ kJ.mol}^{-1}$ indicada no dímero E da **Figura 1-27**. Neste caso, a molécula de CO_2 posiciona-se no topo do anel aromático benzénico encontrando-se o seu átomo de carbono a uma distância de 3,65 Å do átomo de carbono aromático mais próximo. A estabilização deste dímero é provavelmente devida a uma interacção π -quadrupolo intensificada pelo efeito doador do par de electrões não-ligantes do átomo de azoto ao anel aromático benzénico sob a forma de um efeito estabilizador de ressonância.

A sexta configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdots\text{CO}_2$ remete para a geometria molecular indicada pelo dímero F da **Figura 1-27** que possui uma energia de ligação de $\text{BE} = -3,36 \text{ kJ.mol}^{-1}$. A sua reduzida estabilidade deve-se ao desfavorecimento de interacções intermoleculares intensas em detrimento de interacções intermoleculares de ligação de hidrogénio fracas entre cada um dos átomos de oxigénio da molécula de CO_2 e os respectivos átomos de hidrogénios aromáticos mais próximo, $\text{O}(\text{CO}_2)\cdots\text{H}(\text{aromático})$, para distâncias de 3,03 Å e 3,08 Å [98].

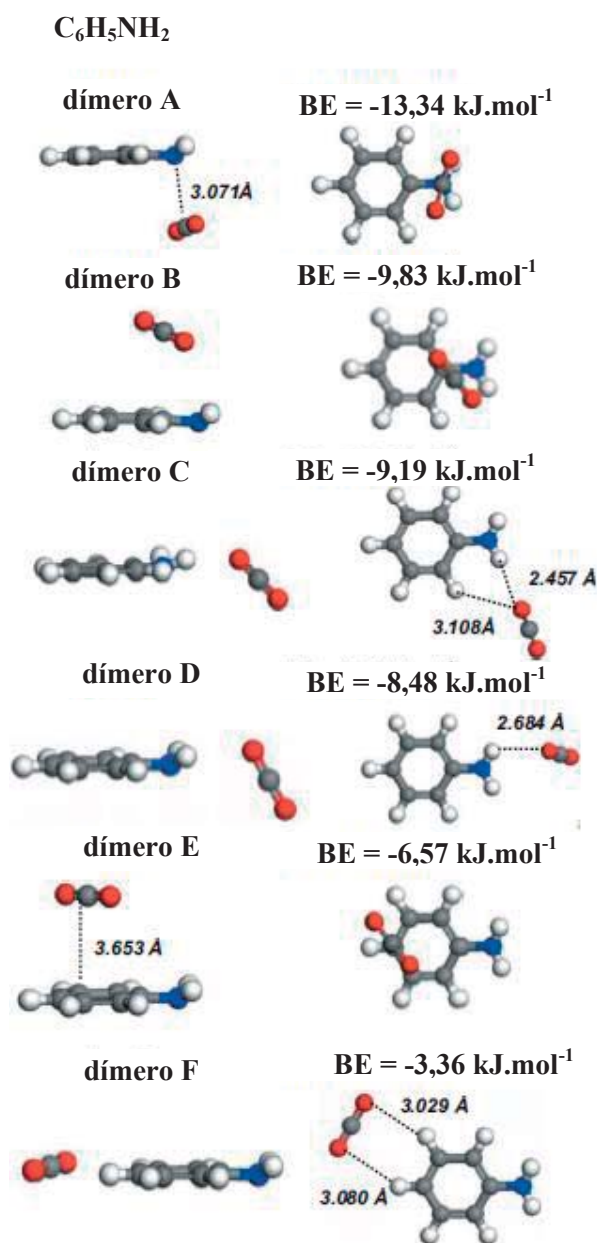


Figura 1-27 Conformações mais estáveis do complexo molecular $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdots\text{CO}_2$ otimizado por DFT (adaptado de [98]).

De acordo com a mesma referência bibliográfica descrita acima [63] segundo a informação publicada pelos respectivos autores, os resultados de estudos computacionais relativos à afinidade da molécula de CO_2 para um ligando aromático benzénico substituído por dois grupos hidroxilo permitiu identificar quatro configurações estáveis do respectivo complexo de adsorção, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2\cdots\text{CO}_2$, como indicado na **Figura 1-28**.

Assim, a configuração mais estável do complexo de adsorção, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2\cdots\text{CO}_2$ evidencia uma energia de ligação de $\text{BE} = -12,79 \text{ kJ.mol}^{-1}$ correspondente a uma geometria molecular na qual a molécula de CO_2 encontra-se posicionada fora do plano do anel aromático

benzénico quase paralelamente a um dos grupos hidroxilo (OH) substituintes do ligando aromático como indicado pelo dímero A na **Figura 1-28**. A superior estabilidade deste dímero pode ser interpretada por uma interacção electrostática de monopolo entre os átomos de oxigénio da molécula de CO₂ e do ligando aromático, visto que, o ângulo de interacção de 93° entre um dos átomos de oxigénio da molécula de CO₂ e o átomo de hidrogénio do grupo hidroxilo mais próximo é particularmente desfavorável a uma interacção de ligação de hidrogénio. Ainda assim, as interacções intermoleculares, C(CO₂)---O-H, bem como, as do tipo O(CO₂)---H-O estão avaliadas para distâncias de interacção de 3,02 Å e 2,90 Å, respectivamente.

A segunda configuração mais estável do complexo de adsorção, C₆H₄(OH)₂---CO₂ remete para uma geometria molecular na qual a molécula de CO₂ está localizada ao lado da molécula de ligando aromático com uma energia de ligação de BE = -8,37 kJ.mol⁻¹ como indicado pelo dímero B na **Figura 1-28**. A estabilidade deste dímero é justificada pela existência de uma interacção intermolecular típica de ligação de hidrogénio entre um dos átomos de oxigénio da molécula de CO₂ e o respectivo átomo de hidrogénio do grupo hidroxilo do ligando aromático mais próximo. A validade desta interacção baseia-se no facto de esta envolver um ângulo de interacção C=O---H(OH) avaliado em 113° para uma distância de interacção H---O(CO₂) correspondente a 2,32 Å.

Para a terceira configuração mais estável do complexo de adsorção, C₆H₄(OH)₂---CO₂ pode mencionar-se que, esta possui uma energia de ligação de BE = -5,28 kJ.mol⁻¹ para uma geometria molecular onde a molécula de CO₂ posiciona-se no topo do anel aromático benzénico com uma distância de interacção entre o átomo de carbono da molécula de CO₂ e o átomo de carbono aromático mais próximo, C(CO₂)---C(aromático), de 4,05 Å como mostra o dímero C na **Figura 1-28**. A reduzida estabilidade deste dímero quando comparada ao complexo de adsorção, C₆H₆---CO₂ pode ser justificada pelo efeito atractor de electrões do anel aromático por parte dos átomos de oxigénio muito electronegativos dos dois grupos hidroxilo substituintes do ligando aromático em causa.

A quarta configuração mais estável do complexo de adsorção, C₆H₄(OH)₂---CO₂ é respeitante a uma geometria molecular onde a molécula de CO₂ encontra-se situada em posição lateral quase complanar ao anel aromático benzénico como indicado pelo dímero D na **Figura 1-28** correspondendo a uma energia de ligação de BE = -2,91 kJ.mol⁻¹. A fraca estabilidade deste dímero é justificada por uma dupla interacção de ligação de hidrogénio fraca entre cada átomo de oxigénio da molécula de CO₂ e os respectivos átomos de hidrogénio aromáticos do correspondente ligando aromático, C=O---H(aromático) para as distâncias de interacção de 2,96 Å e 3,22 Å [98].

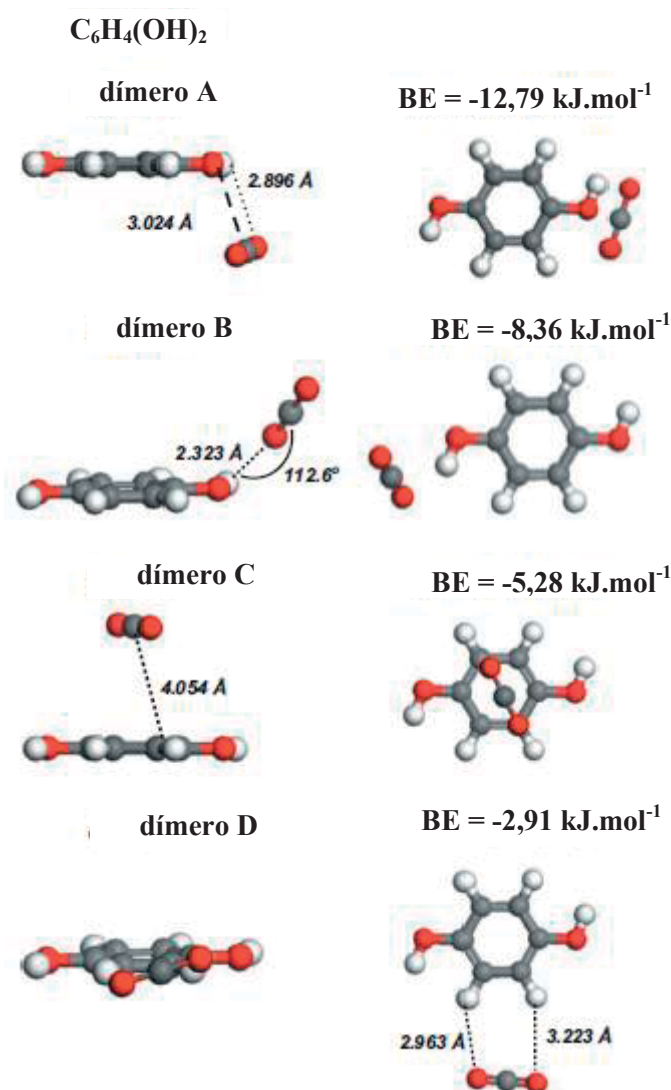


Figura 1-28 Conformações mais estáveis do complexo molecular C₆H₅(OH)₂---CO₂ otimizado por DFT (adaptado de [98]).

Um outro efeito de grupo substituinte encontrado na literatura científica recente remete para a existência de complexos de adsorção nos quais o ligando aromático possui grupos funcionais com propriedades ácidas apreciáveis. Assim, os autores da respectiva publicação [98] reportam os resultados de estudos computacionais relativos ao efeito de substituição de grupos funcionais de ácido sulfônico e de ácido carboxílico que são indicados em seguida.

1.9.2.2 Efeito de Substituinte Ácido

De acordo com os resultados de estudos computacionais publicados na referência bibliográfica supracitada são identificadas seis configurações mais estáveis para um complexo

de adsorção formado por uma molécula de ácido benzenossulfónico e uma molécula de CO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} \cdots \text{CO}_2$ como indicado na **Figura 1-29**.

A configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} \cdots \text{CO}_2$ possui uma energia de ligação de $-15,76 \text{ kJ.mol}^{-1}$ correspondente a uma geometria molecular na qual a molécula de CO_2 localiza-se longe do anel aromático benzénico e junto ao grupo ácido sulfónico (SO_3H) como indicado pelo dímero A na **Figura 1-29**. Para este dímero ocorre uma interacção intermolecular entre um dos átomos de oxigénio da molécula de CO_2 e o átomo de hidrogénio do grupo SO_3H , $\text{O}(\text{CO}_2) \cdots \text{H}(\text{SO}_3\text{H})$, a uma distância de $2,03 \text{ \AA}$. A orientação desta última favorece também uma interacção simultânea entre o átomo de carbono da molécula de CO_2 e o respectivo átomo de oxigénio do grupo SO_3H , $\text{C}(\text{CO}_2) \cdots \text{O}(\text{SO}_3\text{H})$, mais próximo para uma distância de interacção de $3,07 \text{ \AA}$. A superior estabilidade deste dímero deve-se assim a duas interacções intermoleculares simultâneas, ou seja, uma interacção intermolecular de ligação de hidrogénio forte, $\text{C}=\text{O} \cdots \text{HOSO}_2$, correspondendo a um ângulo de interacção de 123° , bem como, uma interacção electrostática, $\text{S}=\text{O} \cdots \text{C}(\text{CO}_2)$, caracterizada pela doação de um par de electrões não ligantes do grupo SO_3H ao átomo de carbono da molécula de CO_2 deficiente de electrões.

A segunda configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} \cdots \text{CO}_2$ corresponde a uma geometria molecular na qual a molécula de CO_2 dirige um dos seus átomos de oxigénio no sentido do átomo de hidrogénio ácido do grupo funcional SO_3H do ligando aromático de modo quase centrado relativamente às duas ligações $\text{S}=\text{O}$ do grupo SO_3H com uma ligeira inclinação em direcção ao átomo de enxofre central. A esta geometria molecular encontra-se associada uma energia de ligação de $\text{BE} = -10,86 \text{ kJ.mol}^{-1}$ como indica o dímero B na **Figura 1-29**. A elevada estabilidade deste dímero deve-se a uma interacção intermolecular de ligação de hidrogénio relativamente forte entre o átomo de oxigénio da molécula de CO_2 e o átomo de hidrogénio ácido do grupo SO_3H , $\text{O}(\text{CO}_2) \cdots \text{H}(\text{SO}_3\text{H})$, para uma distância de interacção de $2,12 \text{ \AA}$, bem como, um ângulo de interacção de 127° .

A terceira configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} \cdots \text{CO}_2$ é representada por uma geometria molecular na qual o grupo hidroxilo do substituinte SO_3H do ligando aromático está orientado de lado enquanto a molécula de CO_2 está posicionado no topo do anel aromático benzénico junto deste grupo hidroxilo. Esta geometria molecular encontra-se identificada no dímero C da **Figura 1-29**, com uma energia de ligação de $\text{BE} = -9,44 \text{ kJ.mol}^{-1}$, sendo que, a origem da sua estabilidade advém de duas interacções intermoleculares simultâneas. Uma destas interacções ocorre por efeito de uma ligação de hidrogénio entre um dos átomos de oxigénio da molécula de CO_2 e o átomo de hidrogénio ácido do grupo SO_3H para uma distância de interacção, $\text{O}(\text{CO}_2) \cdots \text{H}(\text{SO}_3\text{H})$ de $2,25 \text{ \AA}$ e com um ângulo de interacção, $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}(\text{SO}_3\text{H})$, de 124° . Por sua vez, a segunda interacção estabilizadora deste dímero remete

para uma interação π -quadrupolo entre o anel aromático benzénico e a molécula de CO_2 caracterizada por uma distância de interação, $\text{C}(\text{CO}_2)\cdots\text{C}(\text{aromático})$, de 3,84 Å.

Ao contrário das três primeiras configurações mais estáveis (dímeros A, B e C na **Figura 1-29** as restantes configurações do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}\cdots\text{CO}_2$ não são estabilizadas por interações intermoleculares de pontes de hidrogénio fortes, CO_2 -ligando. Para estas configurações o principal tipo de interação intermolecular tem uma natureza electrostática de doação de um par de electrões não ligante de um dos átomos de oxigénio do grupo SO_3H ao átomo de carbono da molécula de CO_2 .

Assim, a quarta configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}\cdots\text{CO}_2$ possui uma energia de ligação de $\text{BE} = -8,52 \text{ kJ.mol}^{-1}$ na qual a geometria molecular indicada pelo dímero D na **Figura 1-29** justifica a estabilização do complexo formado com distâncias de interação, $\text{C}(\text{CO}_2)\cdots\text{O}(\text{SO}_3\text{H})$, e, $\text{O}(\text{CO}_2)\cdots\text{H}(\text{aromático})$, de 3,08 Å e 2,65 Å, respectivamente. A primeira interação evidencia uma natureza electrostática quadrupolo-LP, isto é, do tipo quadrupolo-par de electrões não ligante enquanto a segunda corresponde a uma interação de ligação de hidrogénio fraca com um ângulo de ligação de 122° .

A quinta configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}\cdots\text{CO}_2$, por sua vez, caracteriza-se por uma energia de ligação avaliada em $\text{BE} = -7,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$ tal como indicado para o dímero E na **Figura 1-29**. Tal como na situação anterior, a estabilidade da geometria molecular deste dímero justifica-se através de uma interação $\text{C}(\text{CO}_2)\cdots\text{O}(\text{SO}_3\text{H})$ de natureza electrostática para um posicionamento da molécula de CO_2 sobre o plano da molécula de ligando aromático junto do átomo de oxigénio do grupo hidroxilo do substituinte SO_3H . Esta interação ocorre a uma distância de 3,08 Å. Este dímero é ainda estabilizado por uma interação fraca, $\text{O}(\text{CO}_2)\cdots\text{H}(\text{aromático})$, com uma distância de interação de 3,10 Å.

Para a sexta configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}\cdots\text{CO}_2$, importa referir que, esta possui uma energia de ligação de $\text{BE} = -7,40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ como indicado pelo dímero F na **Figura 1-29**. A geometria molecular do complexo gerado é estabilizada pelo posicionamento da molécula de CO_2 à parte de uma ligação $\text{S}=\text{O}$ que se traduz no estabelecimento de duas interações simultâneas. Uma destas interações ocorre entre um dos átomos de oxigénio da molécula de CO_2 e o átomo de hidrogénio aromático mais próximo a uma distância de 2,98 Å com um ângulo de interação de cerca de 120° (interação π -quadrupolo), enquanto a outra interação ocorre entre um dos átomos de oxigénio de uma ligação $\text{S}=\text{O}$ do grupo SO_3H substituinte do ligando aromático e o átomo de carbono da molécula de CO_2 a uma distância de 3,13 Å (interação quadrupolo-LP) [98].

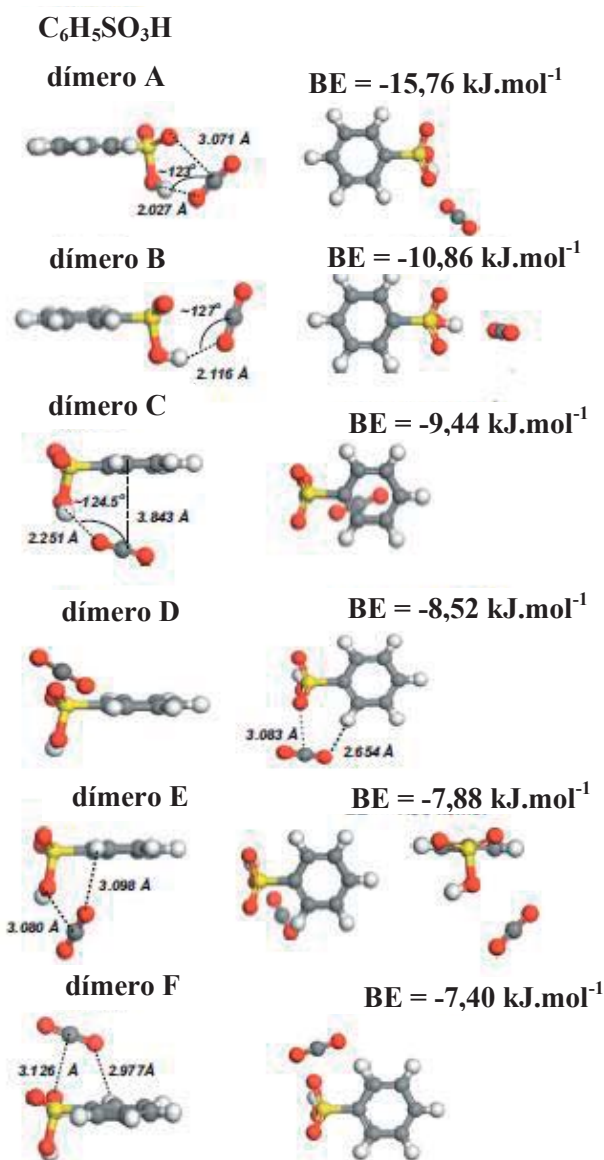


Figura 1-29 Conformações mais estáveis do complexo molecular C₆H₅SO₃H---CO₂ otimizado por DFT (adaptado de [98]).

De modo análogo à situação anterior também foi possível encontrar dados da literatura científica recente acerca da estabilidade de diferentes geometrias do complexo de adsorção constituído por uma molécula de ligando aromático benzénico contendo um grupo ácido carboxílico substituinte e uma molécula de CO₂. Assim, segundo a referência bibliográfica consultada [63], os resultados de estudos computacionais de um sistema deste tipo publicados pelos respectivos autores mostra a existência de seis configurações estáveis para o complexo de adsorção C₆H₄COOH---CO₂ como se encontra ilustrado na **Figura 1-30**.

Deste modo, a configuração mais estável do complexo de adsorção C₆H₅COOH---CO₂ remete para uma geometria molecular na qual a molécula de CO₂ e a molécula do ligando aromático apresentam-se coplanares, sendo que, a primeira situa-se relativamente mais próximo do grupo COOH substituinte. A energia de ligação subjacente a esta geometria

molecular corresponde a $BE = -16,73 \text{ kJ.mol}^{-1}$ como é indicado pelo dímero A na **Figura 1-30**. A enorme estabilidade deste dímero resulta do estabelecimento de uma interacção de ligação de hidrogénio forte entre um dos átomos de oxigénio da molécula de CO_2 e o átomo de hidrogénio do grupo ácido carboxílico (COOH) para uma distância de interacção de $2,06 \text{ \AA}$ e para um ângulo de ligação de 119° . Para além disto, este dímero sofre ainda uma estabilização adicional por efeito de uma interacção electrostática entre o átomo de carbono da molécula de CO_2 e o átomo de oxigénio do grupo carbonilo (C=O) do grupo funcional COOH do ligando aromático para uma distância de interacção de $2,95 \text{ \AA}$.

A segunda configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}---\text{CO}_2$ caracteriza-se por possuir uma energia de ligação de $BE = -8,24 \text{ kJ.mol}^{-1}$ como indicado pelo dímero B na **Figura 1-30** correspondente a uma geometria molecular semelhante à anterior na qual a molécula de CO_2 mostra-se aproximadamente complanar ao ligando aromático sendo estabilizada por intermédio de interacções intermoleculares de natureza electrostática do tipo quadrupolo-LP entre o átomo de carbono da molécula de CO_2 e o átomo de oxigénio do grupo carbonilo do substituinte COOH , $\text{C}(\text{CO}_2)---\text{O}(\text{COOH})$, para uma distância de interacção de $3 \text{ \AA}$.

A terceira configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}---\text{CO}_2$ contempla uma geometria molecular na qual a molécula de CO_2 surge inclinada relativamente ao plano do ligando aromático e tal modo que um dos seus átomos de oxigénio interage directamente com o átomo de hidrogénio ácido do grupo COOH do ligando aromático para uma distância de $2,19 \text{ \AA}$ sugerindo uma estabilização do complexo gerado por efeito de uma ligação de hidrogénio medianamente fraca, $\text{O}(\text{CO}_2)---\text{H}(\text{COOH})$, com um ângulo de interacção de 142° . A energia de ligação associada a esta geometria molecular é de $BE = -8,02 \text{ kJ.mol}^{-1}$ como indicado pelo dímero C na **Figura 1-30**.

A quarta configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}---\text{CO}_2$ compreende uma geometria molecular com uma energia de ligação de $-7,57 \text{ kJ.mol}^{-1}$ como indicado pelo dímero D na **Figura 1-30** e na qual a molécula de CO_2 encontra-se lateralmente desviada do grupo OH presente no grupo funcional COOH do ligando aromático e para fora do plano deste último. A média estabilidade desta configuração deve-se ao estabelecimento de três interacções electrostáticas distintas nas quais a molécula de CO_2 sofre uma polarização relativamente menor comparativamente às situações anteriores. A interacção intermolecular mais intensa ocorre entre o átomo de carbono da molécula de CO_2 e o átomo de oxigénio do grupo hidroxilo presente no grupo funcional COOH a uma distância de $3,06 \text{ \AA}$. A segunda interacção intermolecular encontrada ocorre entre o átomo de hidrogénio ácido do grupo funcional COOH e o átomo de oxigénio da molécula de CO_2 mais próximo para uma distância de interacção de $2,95 \text{ \AA}$. Relativamente à terceira interacção reportada pode referir-se que esta ocorre entre um átomo de hidrogénio aromático e o átomo de oxigénio da molécula de CO_2 mais próximo, a uma distância de $2,88 \text{ \AA}$.

A quinta configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdots \text{CO}_2$ evidencia uma energia de ligação de $\text{BE} = -7,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$ associada a uma geometria molecular na qual a molécula de CO_2 está inclinada por um ângulo de 60° relativamente ao plano do anel aromático benzénico que se encontra ilustrada pelo dímero E na **Figura 1-30**. A estabilização deste dímero ocorre pelo estabelecimento de uma interacção intermolecular de natureza electrostática entre o átomo de carbono da molécula de CO_2 e o átomo de carbono aromático mais próximo, $\text{C}(\text{CO}_2) \cdots \text{C}(\text{aromático})$, a uma distância de interacção de $3,0 \text{ \AA}$.

Por fim, a sexta configuração mais estável do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdots \text{CO}_2$ corresponde a uma geometria molecular com uma energia de ligação de $\text{BE} = -5,24 \text{ kJ.mol}^{-1}$ tal como indicado pelo dímero F na **Figura 1-30**. De modo análogo à situação anterior, a estabilização deste dímero é devida a uma interacção intermolecular de natureza electrostática, $\text{C}(\text{CO}_2) \cdots \text{C}(\text{aromático})$, para uma distância de interacção de $3,74 \text{ \AA}$ e representando a única geometria molecular do complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdots \text{CO}_2$ que exhibe menor afinidade CO_2 -ligando quando comparada ao complexo de adsorção $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{CO}_2$ [98].

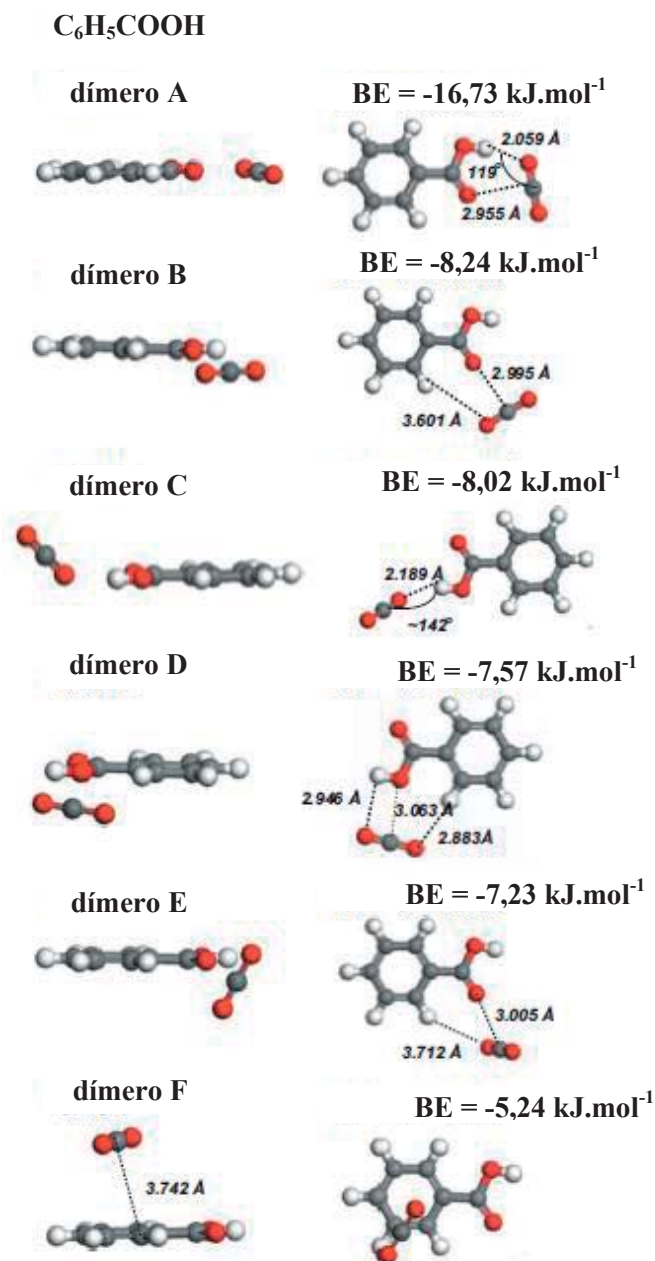


Figura 1-30 Conformações mais estáveis do complexo molecular C₆H₅COOH---CO₂ otimizado por DFT (adaptado de [98]).

No gráfico da **Figura 1-31** apresenta-se um resumo das energias de ligação das diversas configurações estáveis dos complexos de adsorção formados por ligandos aromáticos benzénicos sujeitos a efeitos de polaridade e de acidez característicos de alguns grupos substituintes e por uma molécula de CO₂ [98].

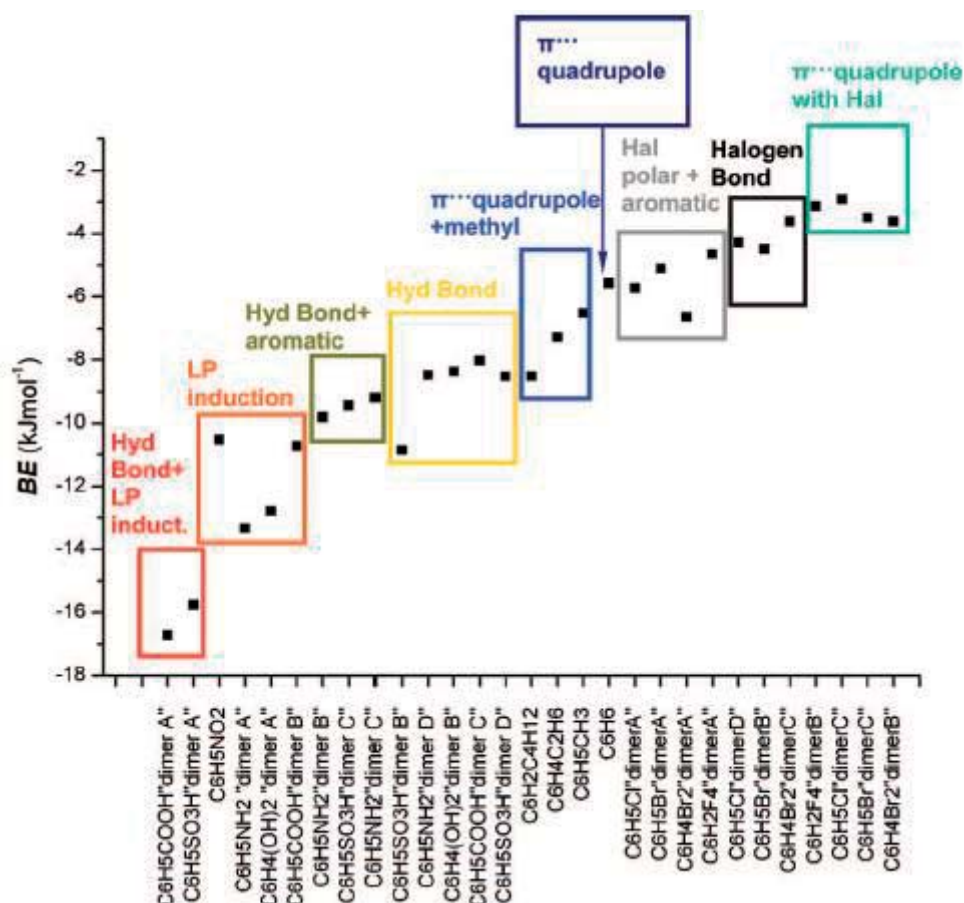


Figura 1-31 Gráfico de dispersão da Energia de Ligação dos diferentes tipos de complexos moleculares com CO₂. No eixo das abcissas indica-se os ligandos e as diferentes configurações a estes associadas. As diferentes classes de interações nos complexos moleculares estão identificadas por caixas coloridas (adaptado de [98]).

1.9.3 Efeito de Confinamento

No sentido de encontrar indicações para o efeito de confinamento de grupos funcionais em cavidades ou poros de materiais adsorventes recorreu-se à análise de alguns dados publicados na literatura científica recente [64] referentes ao estudo computacional da afinidade de CO₂ em MOFs compostos por ligandos aromáticos com diversos grupos funcionais.

De acordo com as principais conclusões da referência citada existem indicações de que a presença de grupos funcionais (OH, NH₂ e COOH) em ligandos aromáticos em materiais sólidos adsorventes mesoporosos favorece a afinidade CO₂-ligando a baixa pressão (aproximadamente 0.01 bar) conduzindo a entalpias de adsorção mais negativas e, consequentemente, a uma eficiência de adsorção consideravelmente superior. Nestes casos as principais interações intermoleculares identificadas correspondem a ligações de hidrogénio e a doação de pares de electrões não ligantes como já sugerido em trabalhos anteriores dos mesmos

autores [60], [63], [64]. A exceção a esta regra ocorre para ligandos substituídos por grupos funcionais metilo que parecem mostrar um efeito estéreo significativo que bloqueia o acesso das moléculas de CO₂ aos locais de adsorção do material em causa.

Para o regime de alta pressão (aproximadamente 25 bar), os resultados publicados na referência supracitada sugerem que os factores dominantes subjacentes a melhores eficiências de adsorção devida a efeito de confinamento são a área superficial e o volume de poros do material em causa.

Um outro pormenor importante do estudo mencionado parece indicar uma maior importância relativa da estrutura de poros e da posição dos grupos funcionais comparativamente à energia de ligação dos complexos de adsorção gerados para baixas temperaturas [99].

Não obstante, a qualidade dos trabalhos publicados deve notar-se que, as conclusões dos mesmos servem como meras indicações no sentido de justificar os resultados experimentais subjacentes ao âmbito de estudo desta tese.

Capítulo II - Objectivos e Plano de Trabalho

2 Objectivo: Estudo da relação entre a natureza do biochar e a sua capacidade de adsorção de CO₂

O objectivo da realização do trabalho que constitui o tema desta tese centra-se no estudo das propriedades de um material natural conhecido como biochar visando a sua aplicação como meio de captura e sequestro de CO₂ gasoso que pode contribuir para a redução deste gás de efeito de estufa na atmosfera, bem como para comportar-se como correctivo positivo e útil do solo com o fim de melhorar a produtividade agrícola. Assim, o plano de trabalhos desenhado para a prossecução deste objectivo assentou no estudo do desempenho de dois tipos de biochar de qualidade distinta para a prossecução de estudos de adsorção de CO₂ num Sistema *Sievert*. As amostras escolhidas correspondem a dois extremos de natureza física e química de biochar produzido na actualidade. Uma das amostras corresponde a biochar seco e limpo de pinho gaseificado sem utilização prévia após a sua produção. A outra amostra corresponde a um tipo de biochar obtido por secagem térmica de biomassa proveniente de um digestor anaeróbio de uma Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) na qual são depositados diversos resíduos vegetais, tais como, madeira, papel e lixiviados domésticos e industriais. Na **Figura 2-1** pode observar-se um esquema do tipo de amostras de biochar estudadas neste trabalho.



Figura 2-1 Representação esquemática das duas situações extremas associadas à produção dos tipos de biochar utilizados.

O plano de trabalhos descrito compunha-se ainda do mesmo estudo para amostras das duas qualidades de biochar mencionadas após a sua aditivação com fertilizantes normalmente usados no solo. Os fertilizantes escolhidos foram: Nitrato de Potássio, Nitrato de Amónio e Ureia. Na **Figura 2-2** pode observar-se o fluxograma que constitui a orientação do trabalho proposto.

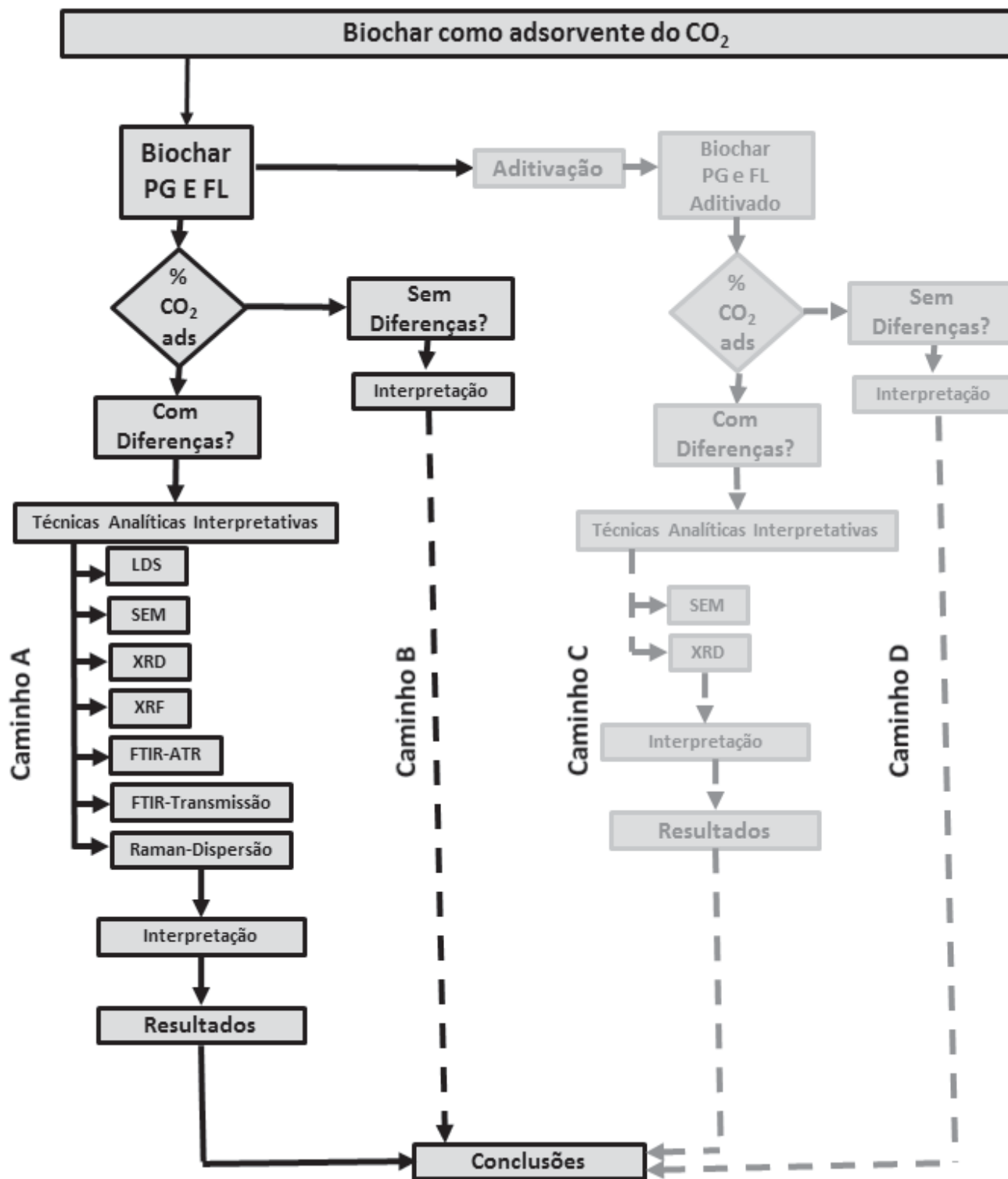


Figura 2-2 Fluxograma do objectivo e plano de trabalho proposto para a presente tese.

O fluxograma indicado na **Figura 2-2** mostra a totalidade dos caminhos de investigação explorados no decurso da realização do plano de trabalhos proposto para esta tese.

O caminho A corresponde à via de investigação principal na qual é inicialmente avaliada a capacidade de adsorção de amostras de dois tipos de biochar distintos, ou seja, biochar de Pinho Gaseificado, biochar PG e biochar de uma lama de ETAR tratado termicamente por pirólise lenta, biochar FL. Assim, no sentido de compreender e justificar as diferenças encontradas no comportamento das duas amostras de material natural adsorvente estabeleceu-se um procedimento interpretativo por intermédio da realização de estudos de natureza microscópica (SEM) e espectroscópica (LDS, FTIR, XRD, XRF) que auxiliassem a discussão dos resultados obtidos permitindo uma fundamentação técnica conducente à enunciação de conclusões fidedignas.

No caso de não serem observadas diferenças significativas no comportamento dos dois tipos de material optou por considerar-se o caminho B como via de justificação dos resultados obtidos. Neste caso, a proveniência da matéria-prima, bem como, o tipo de processamento das amostras em estudo constituiriam a fonte de informação primordial na compreensão de uma resposta deste tipo pelo sistema em causa.

Na definição do mesmo plano de trabalhos colocou-se ainda o desafio de proceder à aditivação de amostras de biochar PG e biochar FL com três tipos de compostos vulgarmente usados em adubos agrícolas naturais ou preparados pela indústria. A base deste desafio advém da natureza dos materiais utilizados cuja potencial aplicação para melhoria da produtividade dos solos representa uma área de investigação de interesse actual. Deste modo, desenhou-se o caminho C como via de investigação específica para estudar o efeito destes aditivos na capacidade de adsorção de CO₂ por parte dos materiais estudados. A proposta de interpretação dos respectivos resultados experimentais baseou-se apenas na utilização das técnicas analíticas de SEM e XRD, uma vez que, a presença de aditivos nas amostras em estudo contribuiria para a obtenção de resultados inconclusivos pelas restantes técnicas analíticas disponíveis.

Por último, o caminho D de investigação foi previsto no plano de trabalhos acima indicado como via de interpretação de resultados para a eventual situação de inexistência de diferenças significativas no comportamento dos dois materiais aditivados. Neste caso, o esquema interpretativo proposto para esta via assentaria na avaliação do efeito potencial da natureza química e das propriedades físicas dos aditivos utilizados na observação de um comportamento similar dos materiais usados para a adsorção de CO₂. Atendendo ao diferente comportamento das duas amostras de biochar estudadas na ausência e na presença de aditivos, as vias seguidas para a interpretação dos resultados experimentais obtidos compreendem os caminhos A e C, respectivamente.

Capítulo III – Secção Experimental

3 Secção Experimental

3.1 Origem das amostras de biochar analisadas

As amostras de biochar analisadas no decurso deste trabalho reportam-se a duas fontes de matéria-prima fundamentais. A primeira corresponde a biochar de pinho gaseificado e é definida como biochar PG enquanto a segunda compõe-se de biochar de lama de esgoto obtido por pirólise lenta, sendo que, a preparação de ambas data do ano de 2009.

Na preparação das amostras de biochar PG foram utilizados dois tipos de biomassa diferentes que poderiam ser potencialmente incorporados nos solos. Estes tipos de biomassa compõem-se de fragmentos triturados de madeira de resinosas (pinho) e de árvores de folha caduca (choupo). Estas matérias-primas usadas no fabrico de biochar PG foram aplicadas sob a forma de fragmentos de madeira na unidade industrial de gasificação de biomassa do grupo GUASCOR, em Jundiz (Álava). A matéria-prima de choupo (*Populus nigra*) provém de Garnica Plywood (Fuenmayor, La Rioja) e os fragmentos de madeira de pinho constituem uma mistura de duas espécies (*Pinus radiata* (insignis) e *Pinus marítima*) provenientes de plantações próximas [85].

Por outro lado a preparação das amostras de biochar FL é resulta do processamento de secagem térmica de um lodo de uma Estação de Tratamento de Águas Residuais urbana. O lodo utilizado na preparação das amostras de biochar FL utilizadas é proveniente da ETAR de El Prat del Llobregat (Barcelona) tendo sido gerado em digestor anaeróbio e termicamente seco para processamento posterior produzindo biochar FL.

Na **Figura 3-1** pode ser observada a proveniência das respectivas amostras de biochar acima descritas:



Figura 3-1 Proveniência das amostras de biochar PG (vermelho e verde) e biochar FL (azul) analisadas.

Relativamente ao modo de preparação das amostras de biochar usadas deve mencionar-se que a amostra de biochar PG foi processada pela técnica de gasificação enquanto o biochar FL sofreu um processamento de pirólise lenta. No primeiro caso, a matéria-prima rica em carbono é maioritariamente convertida num fluxo de CO e H_2 a altas temperaturas, num ambiente oxigenado controlado e, por vezes, a altas pressões de 15-50 bars. Embora constitua uma técnica de processamento similar à pirólise, a gasificação evidencia duas diferenças fundamentais. Em primeiro lugar, submete-se a matéria-prima a temperaturas significativamente maiores (entre 800 e 1300°C). Em segundo lugar, não há ausência de oxigénio mas, pelo contrário, a aplicação de uma pequena quantidade deste gás de forma controlada [100]. Assim, o produto final do processo de gaseificação é o gás de síntese (CO e H_2) que pode ser usado para produção de electricidade e outros fins energéticos. O resíduo de biochar formado é muito reduzido e finamente particulado contendo frequentemente elevadas concentrações de metais e minerais assemelhando-se a uma cinza. De outro modo, o biochar formado possui um elevado poder calorífico por comparação a biochar obtido por outras técnicas de processamento sendo, por isso, usado para a produção de carvão activado. Do ponto de vista industrial, o processo de gaseificação tem sido usado em todo o mundo há mais de 50 anos com especial ênfase nos sectores de refinaria de crús, de fertilizantes e outras indústrias químicas, bem como, na indústria de geração de energia eléctrica desde há 35 anos.

No caso do biochar FL, o processo de produção deste material é realizado por pirólise lenta. Esta técnica é comparável à que foi usada durante séculos nas carvoeiras de bosques baseando-se na combustão parcial da biomassa por aquecimento lento e uniforme

(aproximadamente 0,01-2°C/s) a temperaturas compreendidas entre 450 e 650°C na quase completa ausência de oxigénio e promovendo a captura simultânea dos gases produzidos para a obtenção de gás de síntese com uma conversão aproximada de 40% da biomassa original em biochar. A produção deste tipo de biochar exige períodos de tempo de residência de horas a dias. A reacção pirolítica é razoavelmente endotérmica sendo que a maioria da energia fornecida é utilizada para a formação de gás de síntese e de condensados de bio-óleo. O biochar possui uma energia residual de aproximadamente 30-35 MJ/kg [11]. A integração de calor resultante da queima do gás de síntese gerado no processo pirolítico pode ser usada para alimentar o pirolisador ou na produção de energia eléctrica.

3.2 Preparação de Soluções

Para a preparação das soluções de KNO_3 , NH_4NO_3 e Ureia pesou-se as respectivas massas de cada sólido que permitissem obter 10 mL de uma solução 0,5 M das mesmas para utilização na formulação das amostras de biochar PG e de biochar FL. Assim, após a preparação das respectivas soluções adicionou-se 5 mL da solução correspondente à massa pesada de 1,000 g de cada material de biochar. Procedeu-se à mistura das soluções com os respectivos materiais de biochar com a ajuda de uma vareta. Após um repouso de pelo menos 24 horas as amostras foram colocadas na estufa a 100°C para remover o excesso de água e guardou-se estas amostras aditivadas num local seguro mas exposto ao ar para simular o ambiente real de um solo. Assim, o material aditivado ficou preparado para formular as amostras para uso no sistema *Sievert*.

3.3 Estudos de Adsorção de CO_2

3.3.1 Determinação das Curvas de Humidificação da Amostra

No processo de preparação das amostras de biochar analisadas efectuou-se a pesagem de uma quantidade de amostra num tubo porta-amostra de dimensões adequadas à realização dos estudos de adsorção de CO_2 no sistema *Sievert* que será descrito mais adiante. A primeira leitura realizada correspondeu à massa do suporte de tubo porta-amostra. Em seguida, procedeu-se à determinação da massa do conjunto (suporte+tubo) usando um tubo porta-amostra previamente limpo com etanol comercial e devidamente seco. Posteriormente, colocou-se uma quantidade apropriada de amostra no tubo porta-amostra de modo a perfazer o mesmo até à sua quase totalidade deixando apenas algum espaço livre no seu interior e efectuou-se a leitura do

conjunto (suporte+tubo+amostra). Por fim, completa-se a totalidade do tubo porta-amostra com a quantidade necessária de lã-de-vidro que serve de suporte à amostra não permitindo que esta escape do interior do tubo durante a realização da experiência de adsorção de CO_2 no sistema *Sievert* e efectua-se a leitura da massa do conjunto (suporte+tubo+amostra+lã-de-vidro). Após este procedimento de pesagem cada amostra é colocada na estufa a 100°C durante 1 hora de modo a secar todo o conjunto. No final do período de secagem do conjunto cada amostra foi retirada da estufa e foi pesada numa balança em intervalos de 30 segundos até estabilizar o valor da massa lida, isto é, até encontrar quatro leituras concordantes. Quando as leituras obtidas foram concordantes terminou-se o procedimento de preparação da amostra e colocou-se a mesma num invólucro selado com a sua identificação ficando esta a aguardar a respectiva experiência no sistema *Sievert*.

3.3.2 O sistema *Sievert*

Os estudos de adsorção de CO_2 efectuados sobre as amostras de biochar utilizadas neste trabalho foram realizados com recurso a um sistema volumétrico de adsorção de gases do tipo *Sievert* que encontra-se presente no Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra e que pode ser visto na **Figura 3-2** indicada em seguida. O conceito de sistema *Sievert* foi desenvolvido durante o século XX pelo Professor Adolf Ferdinand Sieverts (1874-1947) da Universidade de Leipzig, Alemanha. Este sistema foi usado pela primeira vez em 1929 no sentido de estudar a adsorção de gases em metais que permitiu a formulação da Lei de Sieverts ainda hoje usada [101], [102], [103].

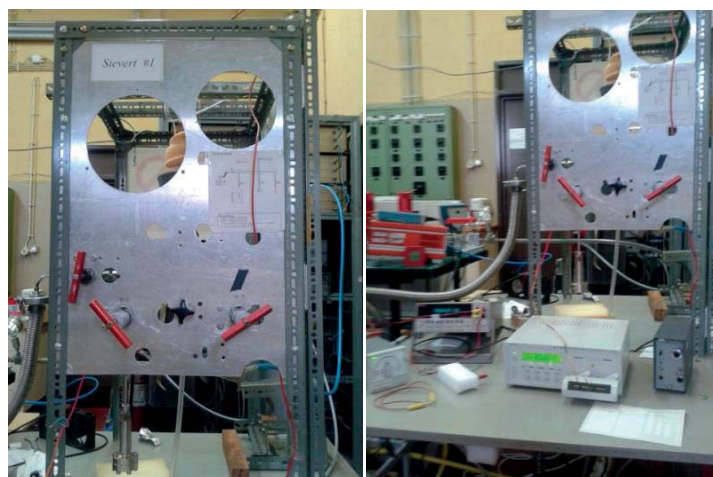


Figura 3-2 - Sistema volumétrico de adsorção de CO_2 (Sistema *Sievert*). (Fotografia do lado esquerdo): Válvulas de operação do sistema e câmara de colocação da amostra; (Fotografia do lado direito): Aparelhos auxiliares de medida (adaptado de [104]).

A determinação da quantidade química de CO₂ adsorvida em cada experiência foi efectuada através da equação de estado de Benedict-Webb-Rubin [105], [106] Equação BWR (**Equação 3-1**) com recurso aos valores das leituras de temperatura e de pressão. No caso em estudo, a equação dos gases ideais torna-se desadequada devido ao facto de ocorrerem correcções de calibração do transdutor de pressão e ligeiras oscilações na temperatura. Pelo facto de, a equação de BWR constituir uma equação implícita no cálculo da densidade molar do gás procede-se ao uso do método de Newton-Raphson para a obtenção de soluções de interesse físico e químico [107].

$$P = RT\rho + \left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right)\rho^2 + (bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2}[(1 + \gamma\rho^2) \cdot e^{-\gamma\rho^2}]$$

Equação BWR (**Equação 3-1**)

A equação de BWR (Equação BWR (**Equação 3-1**)) compõe-se de duas variáveis independentes (T e ρ) e de oito parâmetros (a, A₀, b, B₀, c, C₀, α e γ) cujo valor depende da substância em estudo. A variável dependente a determinar corresponde à pressão do sistema para cada estado de equilíbrio avaliado em unidades de KPa. Assim, relativamente a uma dada substância gasosa, T representa a temperatura expressa em Kelvin (K) e ρ corresponde à densidade molar da mesma em unidades de Kmol.m⁻³. Para o caso particular do gás estudado, isto é, CO₂ o valor dos respectivos parâmetros (a, A₀, b, B₀, c, C₀, α e γ) da equação de BWR encontram-se indicados na **Tabela 3-1** [105], [106].

Tabela 3-1 Parâmetros da Equação de Benedict-Webb-Rubin (BWR) para CO₂ gasoso utilizados na determinação da quantidade química de CO₂ adsorvida em cada experiência realizada no sistema *Sievert* (adaptado de [105], [106]).

Parâmetro	Valor
a	13,836
A ₀	277,04
b	4,12×10 ⁻³
B ₀	0,04987
c	1,51×10 ⁶
C ₀	1,40×10 ⁷
α	8,45×10 ⁻⁵
γ	5,39×10 ⁻³

É de notar que todas as experiências de adsorção de CO₂ realizadas no sistema Sievert foram precedidas da determinação do respectivo volume vazio ou volume morto das amostras de material poroso a analisar usando Hélio como o gás de prova, visto que, este último não deverá ser adsorvido pela amostra em estudo. Assim, os valores de volume morto de cada amostra foram determinados por recurso a uma equação de estado apropriada conhecida como Equação de Beattie-Bridgeman ou Equação de BB (Equação BB (**Equação 3-2**)).

$$P = RT\rho^2 \left[1 - \frac{c\rho}{T^3} \right] \left(\frac{1}{\rho} + B \right) - A\rho^2, \quad A = A_0(1 - a\rho) \quad B = B_0(1 - b\rho)$$

Equação BB (**Equação 3-2**)

Do mesmo modo que foi indicado na situação anterior, a equação de BB (Equação BB (**Equação 3-2**)) compõe-se de duas variáveis independentes (T e ρ) e de cinco parâmetros (a, A₀, b, B₀, c) cujo valor depende da substância em estudo. A variável dependente a determinar corresponde à pressão do sistema para cada estado de equilíbrio avaliado em unidades de KPa. Deste modo, relativamente a uma dada substância gasosa, T representa a temperatura expressa em Kelvin (K) e ρ corresponde à densidade molar da mesma tendo unidades de Km³. Para o caso particular do gás estudado, isto é, CO₂ o valor dos respectivos parâmetros (a, A₀, b, B₀, c) da equação de BB encontram-se indicados na **Tabela 3-2** [105], [106].

Tabela 3-2 Parâmetros da Equação de Beattie-Bridgeman (BB) para Hélio (He) gasoso utilizados na determinação do volume morto em cada experiência realizada no sistema *Sievert* (adaptado de [105], [106]).

Parâmetro	Valor
a	0,05984
A ₀	2,1886
b	0
B ₀	0,014
c	40

A determinação das respectivas isotérmicas de adsorção foi efectuada com base no *software* GS2013 (*Gas Sorption 2013*) desenvolvido no Departamento de Física da Universidade de Coimbra pelo Mestre Valdemar Domingos [107]. Note-se que, ambas as Equações de Estado enunciadas acima (Equação BWR e Equação BB) correspondem a

correlações válidas nas gamas de temperatura e de densidade molar do respectivo gás que foram usadas no presente trabalho [98], [107].

Assim, o varrimento do sistema é suportado na determinação da quantidade química de CO_2 partindo de um volume bem conhecido e composto pelas tubagens das válvulas e que é denominado como volume de referência (V_{ref}). O gás contido no volume de referência sofre então uma expansão posterior para a câmara que contém a amostra, sendo que, o volume desta última é também bem conhecido com uma pressão também bem conhecida iniciando a primeira experiência em vazio. Após um certo período de tempo observa-se a estabilização da pressão do sistema que deve conduzir à pressão de equilíbrio de adsorção de CO_2 no material adsorvente a estudar para a temperatura medida. Deste modo, a variação do número de moles de CO_2 adsorvidos pela amostra pode ser determinada pela simples diferença entre o valor de pressão esperado para a relação de volumes e o valor final de pressão efectivamente medida. De modo a proceder à correcta determinação das isotérmicas de adsorção da amostra torna-se necessária a manutenção da temperatura ao longo da totalidade do processo. Assim, durante os estudos de adsorção de CO_2 realizados a temperatura registada correspondeu a cerca de 25°C . Na **Figura 3-3** encontra-se representado um esquema do sistema de válvulas, bem como, dos respectivos sentidos de fluxo de entrada e saída de CO_2 no equipamento de adsorção de CO_2 , isto é, no Sistema Sievert.

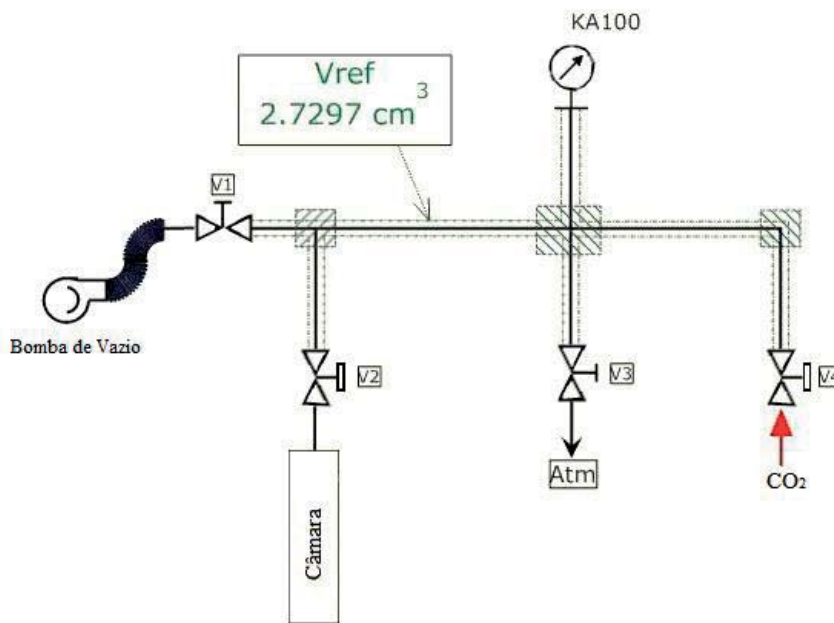


Figura 3-3 – Representação esquemática do equipamento de adsorção de CO_2 (Sistema Sievert) (adaptado de [104]).

Por seu lado, a determinação da isotérmica de desadsorção característica do material durante o processo de descarga, ou seja, o processo inverso do anterior, a determinação da quantidade química de CO₂ desadsorvido pela amostra é efectuado pela medição do aumento de pressão num volume bem conhecido após ser imposta uma variação de pressão abaixo da pressão de equilíbrio anterior. Para a completa descrição do equipamento usado apresenta-se na **Figura 3-4** os diferentes componentes e peças que constituem o corpo da câmara da amostra utilizada para cada experiência, incluído a própria câmara.



Figura 3-4 - Câmara para introdução da amostra e respectivas peças de montagem (adaptado de [104]).

Para efeito de uma facilidade de compreensão do processo de carga e descarga do Sistema *Sievert* pode apresentar-se a respectiva sequência de execução sob a forma esquematizada na **Figura 3-5**.

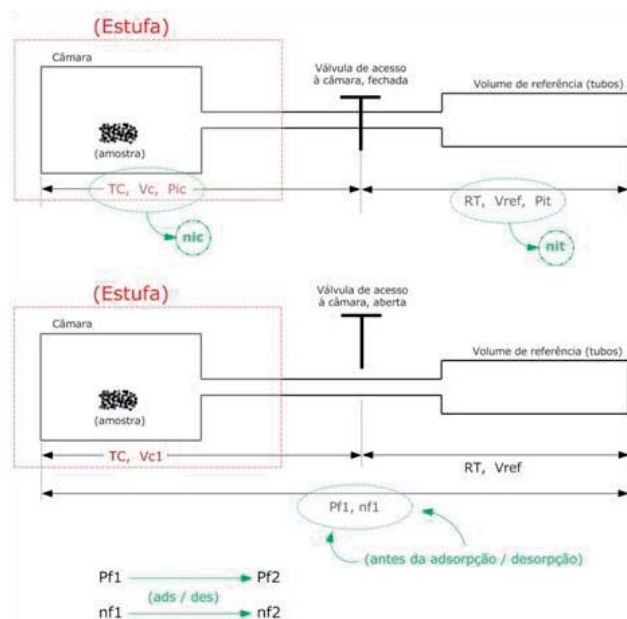


Figura 3-5 – Esquema representativo do processo de carga (em cima) e descarga (em baixo). Na carga $P_{it} > P_{ic}$, e na descarga $P_{it} < P_{ic}$ (adaptado de [104]).

No sentido de assegurar que o conjunto formado pela câmara, pelo tubo de quartzo e pela lã de quartzo não conduziria a erros de medição dos resultados experimentais que pudessem afectar as conclusões das várias experiências procedeu-se previamente à realização de um ensaio em branco. O resultado desta experiência prévia é expresso sob a forma da isotérmica de adsorção/desadsorção obtida para este ensaio e encontra-se devidamente indicada na **Figura 3-6**. Nesta figura pode então ser observado que não existe adsorção de CO_2 pelo conjunto formado pela câmara, tubo de quartzo e lã de quartzo.

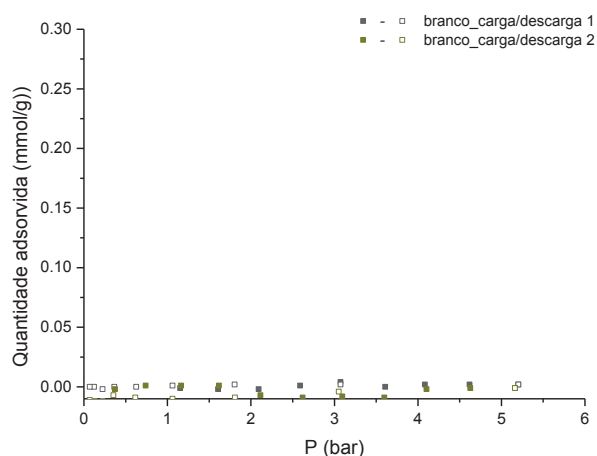


Figura 3-6 – Representação gráfica das Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO_2 da câmara na ausência de amostra, até 5 bar (adaptado de [104]).

Para algumas das experiências realizadas houve necessidade de proceder à alteração prévia do tipo de anel de cobre usado para promover o ajuste da câmara da amostra tendo assim sido necessária a utilização de um lubrificante de isolamento da mesma. Este lubrificante consiste de uma mistura de três componentes (poli-dimetilsiloxano, dióxido de silício e dimetilsiloxano) e cuja comercialização é efectuada sob a marca registada Molykote®. Do mesmo modo que realizado na situação anterior procedeu-se à determinação das isotérmicas de adsorção/desadsorção do conjunto composto pela câmara da amostra, pelo tubo de quartzo e pela lã de vidro mas procedendo à vedação do conjunto com Molykote®. Tornou-se ainda necessário proceder à consulta da ficha de dados de segurança do produto Molykote® no sentido de verificar se este poderia sofrer alguma degradação apreciável. Assim, nesse documento consta a informação relativa ao ponto de inflamação do produto atingido à temperatura de 101,1°C. Esta informação assume uma enorme importância devido ao facto de as amostras analisadas sofrerem um período de pré-aquecimento numa estufa a 100°C. A eventual degradação térmica do produto Molykote® pode então conduzir alteração das suas propriedades de modo a culminar na possível adsorção de CO₂ pelo mesmo. Os resultados obtidos para as isotérmicas de adsorção/desadsorção para a amostra de branco deste novo sistema encontram-se indicados na **Figura 3-7** e permite afirmar que este é responsável por 0.04 mmol de CO₂ adsorvido à amostra e que será descontado nos valores máximos da quantidade química de CO₂ adsorvido nas amostras analisadas com este branco (biochar PG aditivado com Ureia e biochar FL aditivado com Ureia).

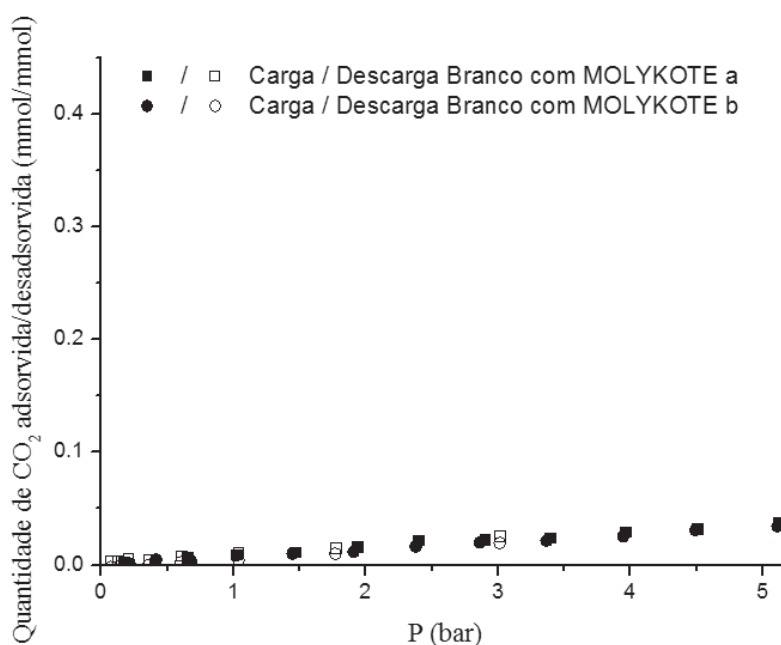


Figura 3-7 – Representação gráfica das Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO₂ da câmara na ausência de amostra usando um anel de cobre com Molykote®.

3.4 Técnicas de caracterização das amostras analisadas

Nesta tese procedeu-se à caracterização de amostras de biochar com recurso a diferentes técnicas. Estas podem ser classificadas em técnicas espectroscópicas, microscópicas e de interacção. As técnicas espectroscópicas usadas correspondem a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier em Modo de Transmissão (FTIR-Transmissão), Espectroscopia Vibracional de Raman, Difrakção de Raios-X de amostras em pó (*Powder XRD*), Fluorescência de Raios-X (XRF) e à técnica de Espectrometria de Difrakção Laser (LDS). No sentido de proceder ao estudo morfológico da superfície e interior das amostras preparadas utilizou-se a técnica de Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM). Por outro lado, utilizou-se um sistema Sievert para estudar a natureza de interacção de CO₂ gasoso com o material de cada amostra de biochar utilizada.

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR) foi aplicada por recurso a um equipamento da marca *Thermo Scientific*, modelo Nicolet 380 com Acessório de ATR *Smart Orbit* de cristal de diamante com uma leitura de 32 varrimentos e com uma resolução de 2 cm⁻¹.

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier em Modo de Transmissão foi usada com recurso a um espectrofotómetro *Bruker Optics Vertex 70 FTIR* na gama de números de onda compreendida entre 400-4000 cm⁻¹ usando pastilhas de KBr a cerca de 1%(w/w), e possuindo um divisor de feixe de KBr, bem como, um detector de Mercúrio-Cádmio-Telúrio (MCT). Por outro lado, os espectros FTIR obtidos foram adquiridos por um período de 2 minutos correspondente a 128 varrimentos com uma resolução de 2cm⁻¹. Deste modo estima-se um erro de leitura de números de onda inferior a 1cm⁻¹.

A técnica de Espectroscopia Vibracional de Raman foi usada à temperatura ambiente num sistema Raman d triplo monocromador Jobin-Yvon T64000 com distância focal de 0.640 m e abertura *f*/7.5 possuindo redes de difracção holográficas de 1800 estrias por milímetro. Este equipamento compreende um estágio pré-monocromador que foi usado no modo substractivo. O sistema de detecção compõe-se de um chip Dispositivo de Carga Acoplado (do inglês *Charge Coupled Device* ou CCD). Para os espectros Raman adquiridos colocou-se a fenda de entrada a 200 µm enquanto a fenda existente entre o pré-monocromador e o espectrógrafo foi colocada a 3.5×10⁴ µm. Assim, de acordo com as condições indicadas estima-se que o erro de leitura de números de onda seja inferior a 1cm⁻¹. Para além disto, a fonte de radiação de excitação usada corresponde a um laser de Ar⁺ Coherent, modelo Innova 300-05 com emissão na linha espectral com comprimento de onda $\lambda = 514,5$ nm para uma potência de cerca de 8 mW na posição da amostra. O equipamento de Espectroscopia Vibracional de Raman utilizado compõe-se ainda de

um microscópio Olympus BH-2 com uma objectiva de 40x. Os equipamentos de FTIR-Transmissão e de Raman foram gentilmente cedido pela Unidade de Investigação em Química-Física Molecular na pessoa do Professor Doutor Luís Alberto Esteves Batista de Carvalho.

A utilização da técnica de Difracção de Raios-X de pó foi requerida ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra tendo sido usado o equipamento da marca Brucker, modelo D8 Advance. O alvo anódico do gerador de Raios-X deste equipamento é constituído por cobre metálico que emite fotões X de comprimento de onda de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ correspondente à linha espectral Cu(K α). A ejeção do feixe orientado de electrões de excitação do alvo de cobre a partir do cátodo do gerador de Raios-X é realizada submetendo um fio metálico a uma diferença de potencial de 40kV. A duração média de cada análise varia entre 15 a 20 minutos.

A técnica de Fluorescência de Raios-X foi usada com recurso a um Fluorímetro de Raios-X HITACHI HS finder (High Sensitivity Fluorescent X-Ray Analyser) com analisador de fluorescência de Raios-X por dispersão de energia. Este equipamento possui um alvo de tungsténio (W) e uma área de análise de 0.2 a 3 mm permitindo efectuar análises em quatro modos de tensão distintos (15, 30, 40 e 50 kV).

A técnica de Espectrometria de Difracção Laser foi requerida ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra tendo sido usado o equipamento Mastersizer 2000, Malvern Instruments da Malvern.

Por sua vez, a utilização da técnica de Microscopia Electrónica de Varrimento foi requerida ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra e o equipamento usado corresponde a um Tescan Vega3 SB.

Por fim, utilizou-se um sistema *Sievert* disponível no Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra para a realização dos estudos de adsorção de CO₂ nas amostras de materiais naturais previamente preparadas.

Capítulo IV - Resultados e Discussão

4 Caracterização de amostras de biochar

4.1.1 Determinação das Isotérmicas de Adsorção de CO₂

De acordo com o estudo proposto no Plano de Trabalho já descrito observa-se que o material de biochar PG não aditivado apresenta uma capacidade de adsorção de CO₂ cerca de 10 vezes superior à do biochar FL não aditivado.

Assim, de acordo com os resultados obtidos, verifica-se que, para os três ciclos realizados para a amostra de biochar PG a absorção máxima de CO₂ corresponde às quantidades de CO₂ adsorvidas de 2,03775 mmolCO₂/g de biochar PG, 1,85653 mmolCO₂/g de biochar PG e 1,84892 mmolCO₂/g de biochar PG para as respectivas pressões de saturação de 5,026 bar, 5,061 bar e 5,087 bar. Estes resultados foram obtidos para uma massa seca de amostra de 0,0849 g de biochar PG.

Do modo análogo, da análise dos resultados obtidos para a amostra de biochar FL verifica-se que, para os três ciclos realizados para esta amostra a absorção máxima de CO₂ corresponde às quantidades de CO₂ adsorvidas de 0,39999 mmolCO₂/g de biochar FL, 0,2997 mmolCO₂/g de biochar FL e 0,31025 mmolCO₂/g de biochar FL para as respectivas pressões de saturação de 5,102 bar, 5,157 bar e 5,152 bar. Estes resultados foram obtidos para uma massa seca de amostra de 0,3645 g de biochar FL.

É de notar que a redução da quantidade de CO₂ adsorvida entre os três ciclos realizados manifesta um comportamento de saturação parcial das amostras que permite concluir que apesar das diferenças ambas as amostras de biochar PG e de biochar FL têm capacidade de sequestro de CO₂. Também é observado que as amostras apresentam uma isotérmica de adsorção de tipo I com histerese de tipo H1.

Para interpretar os resultados obtidos e indicados na **Figura 4-1** procedeu-se à utilização de diversas técnicas analíticas, tais como, Espectrometria de Difracção Laser (LDS), Difractometria de Raios-X (XRD), Fluorescência de Raios-X e Espectroscopia Vibracional de FTIR-ATR, FTIR-Transmissão e Raman. Nas subsecções seguintes encontra-se a discussão dos resultados obtidos para as amostras de biochar PG e de biochar FL pelas técnicas analíticas acima indicadas.

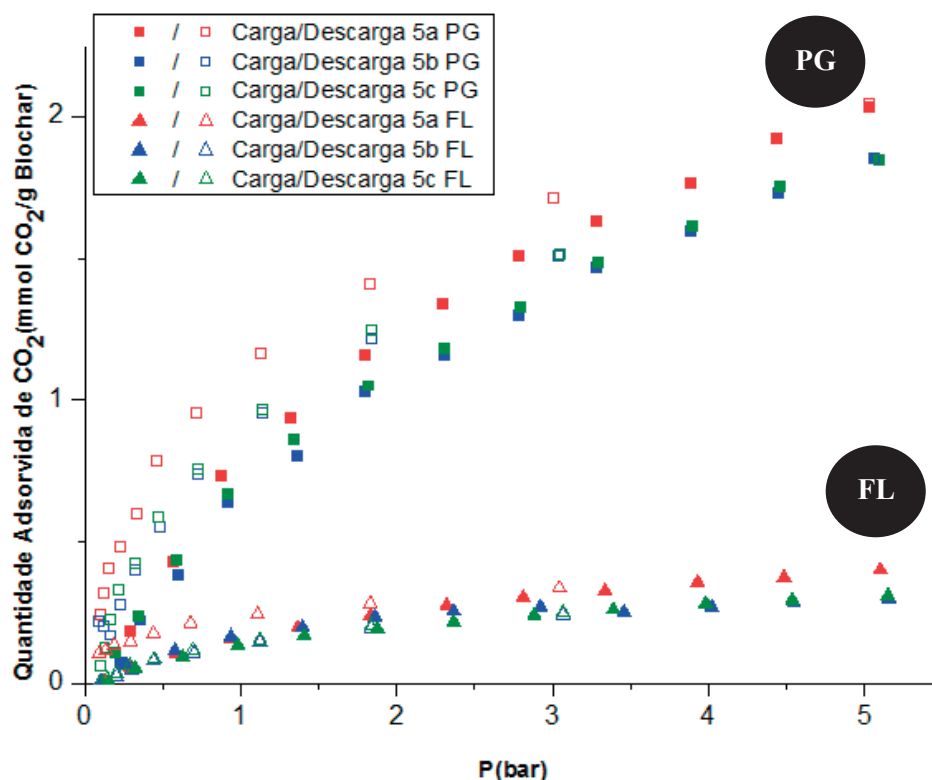


Figura 4-1 Comparação das Isotérmicas de Adsorção de CO_2 de uma amostra de Biochar de Pinho Gaseificado, Biochar PG vs Isotérmicas de Adsorção de CO_2 de uma amostra de Biochar de Lama de Águas Residuais, Biochar FL.

4.1.2 Bases físicas e morfológicas da adsorção diferencial de amostras de biochar PG e biochar FL: Estudo Comparativo.

Neste capítulo apresenta-se e discute-se o conjunto de resultados experimentais obtidos da aplicação de diversas técnicas espectroscópicas, microscópicas e de interação gás-sólido para a caracterização física e morfológica das amostras de biochar estudadas.

Em primeiro lugar, são apresentados os resultados experimentais obtidos para amostras de biochar de Pinho Gaseificado e de Lamas de Águas Residuais definidos como amostras PG e FL, respectivamente. Em segundo lugar, procede-se ao estudo comparativo da influência da estrutura de cada um destes materiais, bem como, do seu respectivo processo de produção nas diferenças observadas do seu desempenho para aplicações de captura de CO_2 atmosférico. Seguidamente, começa por apresentar-se os resultados experimentais obtidos para as amostras distintas de biochar PG e FL aditivadas com Nitrato de Potássio, KNO_3 , Nitrato de Amónio, NH_4NO_3 , e com Ureia, respectivamente. Neste ponto discute-se então o efeito gerado pela presença de aditivos em amostras de biochar livre original, bem como, as diferenças observadas pela presença de cada tipo de aditivo no desempenho global das amostras de biochar analisadas.

No sentido de estabelecer uma correcta e completa interpretação dos resultados experimentais que permitisse a obtenção de conclusões fidedignas procedeu-se à caracterização estrutural das amostras de biochar PG e biochar FL analisadas por técnicas de microscopia electrónica e de espectroscopia atómica e molecular. Assim, nesta subsecção procede-se à descrição dos resultados experimentais obtidos pelas técnicas analíticas utilizadas, bem como, à sua interpretação de modo a compreender as diferenças observadas no seu comportamento demonstrado pelas isotérmicas de adsorção obtidas para cada ensaio.

4.1.2.1 Caracterização Interpretativa de Amostras de Biochar PG vs Biochar FL por LDS

A primeira técnica de caracterização utilizada é conhecida por Espectrometria de Difracção Laser e visa a determinação da distribuição de tamanho das partículas que compõem as amostras de biochar PG e biochar FL estudadas. Assim, os resultados da aplicação desta técnica analítica encontram-se indicados na **Figura 4-2** e na **Figura 4-3** para amostras de biochar PG e biochar FL, respectivamente.

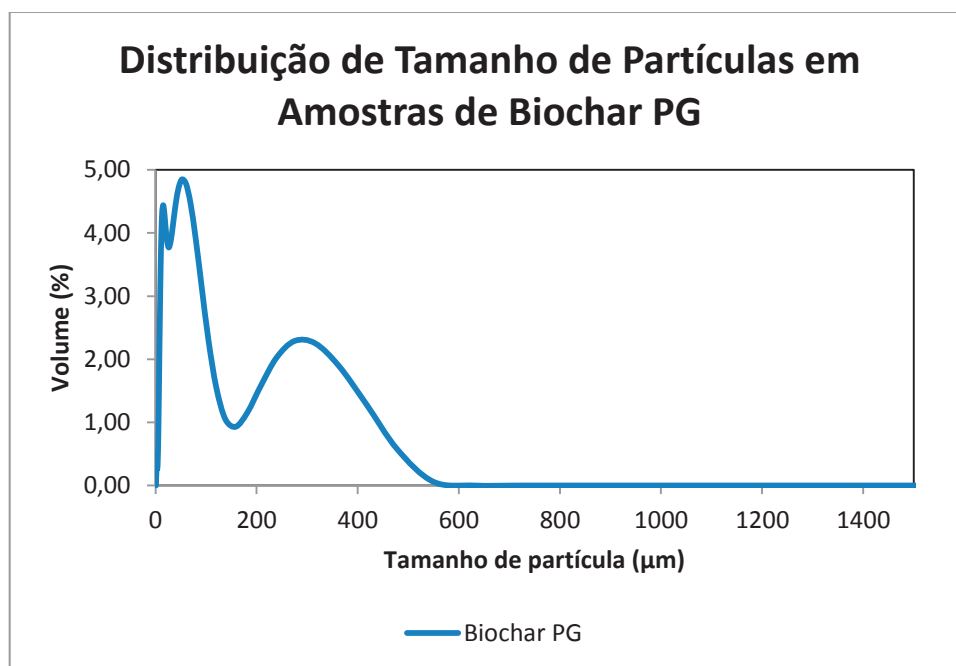


Figura 4-2 Espectro de Difracção Laser de uma amostra de Biochar de Pinho Gaseificado, Biochar PG.

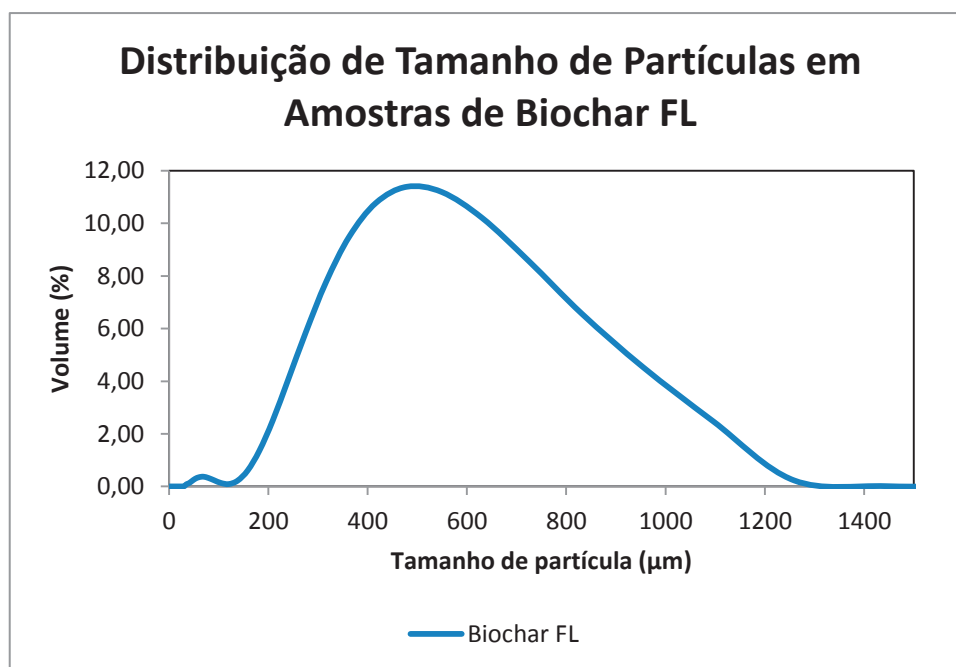


Figura 4-3 Espectro de Difracção Laser de uma amostra de Biochar de Lama de Águas Residuais, Biochar FL.

Pela análise da **Figura 4-2** verifica-se que a amostra de biochar PG revela uma distribuição de tamanho de partículas trimodal com máximos definidos a 15,136 μm , 52,481 μm e 275,423 μm para uma percentagem de volume de obscuração da amostra de 4,44%, 4,85% e 2,29%, respectivamente, pelo que, esta revela uma natureza aparentemente muito heterogênea em termos de estrutura física. A amostra de biochar PG utilizada foi analisada considerando que esta era apenas composta de carbono com índice de refração da partícula de 2,420 dispersa em água líquida com índice de refração de 1,330 e previamente sujeita a sonicação utilizando um equipamento de ultra-sons à frequência de 5 kHz com agitação de 2500 rotações por minuto durante um período de tempo de 30 segundos. Atendendo aos resultados experimentais obtidos para esta amostra foi ainda possível obter a área de superfície específica do material de biochar PG avaliada em 0,291 m^2/g , bem como, um diâmetro de partícula médio de 20,638 μm avaliado para uma superfície pesada média $d[3,2]$ e de 78,706 μm através de um volume pesado médio $d[4,3]$. A máxima obscuração obtida para a amostra corresponde a 14,00% do volume total em análise. Para além disto, os resultados obtidos pela aplicação da técnica de LDS à amostra de biochar PG utilizada permitiu verificar que, esta possui uma fracção de 10% de partículas com diâmetro inferior ou igual a 9,803 μm , $d_{(0,1)}$, sendo que 50% da totalidade de partículas da amostra evidenciam um diâmetro de partícula inferior ou igual a 38,929 μm , $d_{(0,5)}$, assim como, 90% das partículas da mesma exibem um diâmetro de partícula inferior ou igual a 246,944 μm , $d_{(0,9)}$.

Por outro lado, a amostra de biochar FL evidencia uma homogeneidade superior relativamente à estrutura física das partículas que a constituem, visto que, da análise da **Figura 4-3** observa-se que a distribuição do tamanho de partículas é bimodal com dimensões de 69,183

μm e $478,630 \mu\text{m}$ para um volume de obscuração de 0,37% e de 11,39%, respectivamente. Tal como para a situação anterior, a amostra de biochar FL utilizada foi analisada considerando que esta era apenas composta de carbono com índice de refração da partícula de 2,420 dispersa em água líquida com índice de refração de 1,330 e previamente sujeita a sonicação utilizando um equipamento de ultra-sons à frequência de 5 kHz com agitação de 2500 rotações por minuto durante um período de tempo de 30 segundos. De acordo com os resultados experimentais obtidos para esta amostra obteve-se ainda a sua área de superfície específica avaliada em $0,0147 \text{ m}^2/\text{g}$, bem como, um diâmetro de partícula médio de $409,009 \mu\text{m}$ avaliado para uma superfície pesada média $d[3,2]$ e de $547,252 \mu\text{m}$ através de um volume pesado médio $d[4,3]$. A máxima obscuração obtida para a amostra corresponde a 12,00% do volume total em análise. Por outro lado, os resultados obtidos pela aplicação da técnica de LDS à amostra de biochar FL utilizada permitiu observar que, esta contém uma fracção de 10% de partículas com diâmetro inferior ou igual a $268,006 \mu\text{m}$, $d_{(0,1)}$, sendo que 50% da totalidade de partículas da amostra evidenciam um diâmetro de partícula inferior ou igual a $509,619 \mu\text{m}$, $d_{(0,5)}$, assim como, 90% das partículas da mesma exibem um diâmetro de partícula inferior ou igual a $895,778 \mu\text{m}$.

Deste modo, a primeira indicação fornecida pelos resultados da aplicação da técnica de Espectrometria de Difracção Laser remete para a evidência experimental da importância do tamanho de partículas presente na amostra, bem como, da sua distribuição para a diferença observada nas isotérmicas de adsorção previamente determinadas. De facto, a amostra de biochar FL tem partículas de dimensões muito superiores às encontradas na amostra de biochar PG. Verifica-se assim que, a existência de uma distribuição de tamanho de partículas multimodal favorece a interacção entre o gás a ser adsorvido e a superfície do material adsorvente. A maior eficiência de adsorção de CO_2 por parte da amostra de biochar PG quando comparada com a amostra de biochar FL pode ser compreendida pelo facto de a primeira ser constituída por partículas de dimensão muito inferior às da segunda. Este facto caracteriza a existência de uma maior área superficial por partícula que confere uma diferença significativa da superfície de interacção entre o CO_2 gasoso a capturar e o material sólido adsorvente.

Para além disto, os resultados da técnica de LDS à amostra de biochar FL sugerem a predominância de uma estrutura física macroporosa enquanto a sua aplicação à amostra de biochar PG indicia a prevalência de uma estrutura física micro e mesoporosa. Note-se que, uma estrutura micro e mesoporosa possui dimensões de poro que favorecem o aprisionamento de CO_2 via adsorção física por aumentar a superfície de interacção disponível entre o sólido e o gás, bem como, por favorecer o fenómeno de condensação capilar do gás conducente à redução da sua energia cinética limitando a sua mobilidade, o que justifica a melhoria da eficiência de captura de CO_2 . Para o caso da amostra de biochar FL a elevada dimensão dos macroporos associada à sua homogeneidade estrutural constituem características limitadoras da interacção entre o gás a aprisionar e a superfície do sólido que, consequentemente, deverá reduzir a

eficiência deste material para promover a captura de CO₂. Alguma informação presente na literatura recente mostra que o efeito de confinamento de CO₂ em materiais mesoporosos constitui um factor fundamental para a obtenção de uma elevada eficiência de adsorção deste gás [99].

No entanto, a informação recolhida por esta técnica não pareceu suficiente para afirmar com segurança a natureza dos mecanismos responsáveis pela diferença observada na eficiência de captura de CO₂ pelas amostras de biochar PG e de biochar FL utilizadas. De modo a compreender as diferenças estruturais das duas amostras de biochar estudadas procedeu-se a estudos de caracterização das mesmas por outras técnicas analíticas cujos resultados são apresentados nas subsecções que se seguem.

4.1.2.2 Caracterização Interpretativa de Amostras de Biochar PG vs Biochar FL por SEM

Uma vez conhecida a distribuição de tamanhos era necessário compreender a estrutura morfológica das partículas de cada tipo de biochar estudado. Assim, efectuou-se a caracterização das respectivas amostras por Microscopia Electrónica de Varrimento vulgarmente conhecida pela sigla inglesa, *Scanning Electron Microscopy*, ou SEM. Na **Figura 4-4** e na **Figura 4-5** são apresentadas as microfotografias que revelam as diferenças morfológicas das partículas que compõem as amostras de biochar PG e biochar FL, respectivamente. A análise comparativa das duas figuras mostra que a amostra de biochar PG compõe-se de uma estrutura morfológica em forma de lasca que é muito característica de biochar de origem madeireira enquanto a amostra de biochar FL é caracterizada por uma estrutura granular relativamente condensada. A amostra de biochar PG aparece também com uma estrutura mais ordenada e consideravelmente mais micro e mesoporosa. Tal como indicia a caracterização efectuada por LDS, as imagens de SEM permitem constatar a natureza macroporosa das amostras de biochar FL caracterizada pela observação de enormes espaços vazios entre as partículas e evidenciando a sua maior homogeneidade morfológica e estrutural. Ao analisar cuidadosamente as duas figuras verifica-se que, a amostra de biochar PG é composta por fendas que actuam como mesoporos com dimensão aproximada de cerca de 20 µm (**Figura 4-4** (A) e (B)), bem como, por estruturas microporosas de geometria similar às anteriores mas cuja dimensão encontra-se compreendida entre 1 e 10 µm (**Figura 4-4** (A) e (B)). Por sua vez, em enorme contraste, a amostra de biochar FL revela uma estrutura morfológica mais desorganizada e claramente macroporosa com dimensão média de poro de cerca de 100 µm (**Figura 4-5** (A)). Este tipo de biochar mostra também alguma mesoporosidade em pequena extensão com um diâmetro de mesoporo de cerca de 20 µm (**Figura 4-5** (B), (C) e (D)). Apesar disto, a estrutura desordenada da amostra de biochar FL parece desfavorecer a

intensificação de possíveis interações entre as moléculas de CO₂ e a superfície do sólido adsorvente.

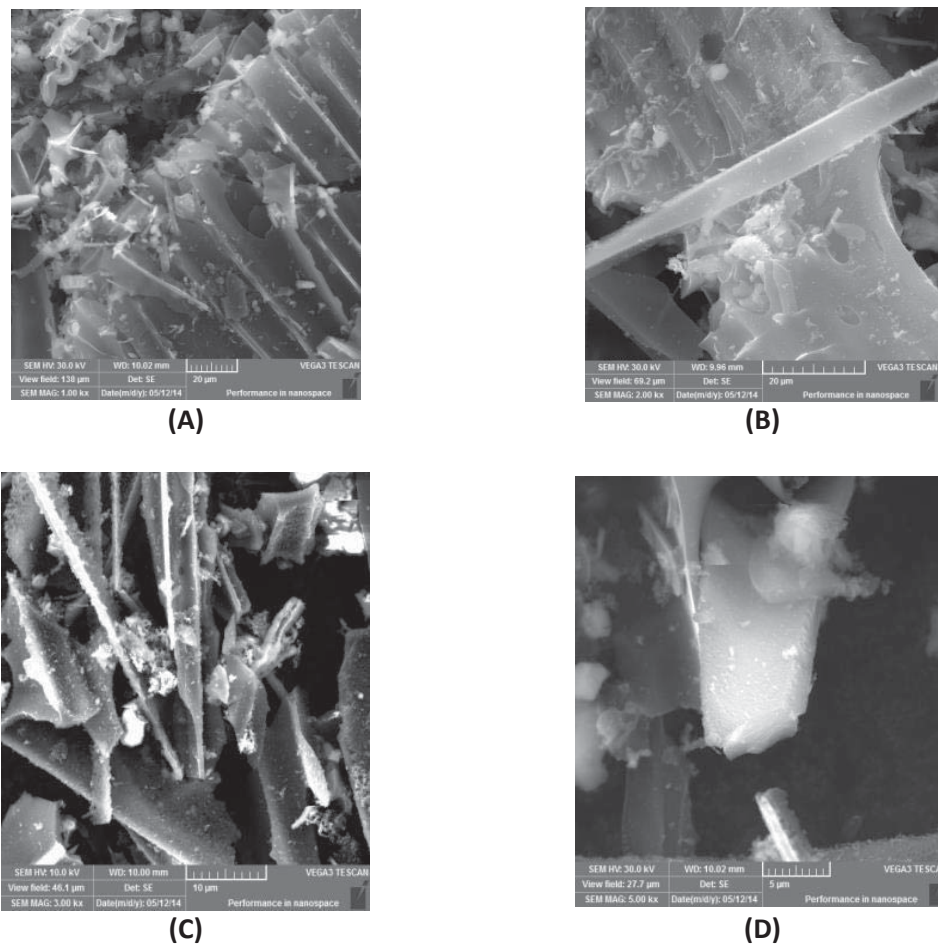
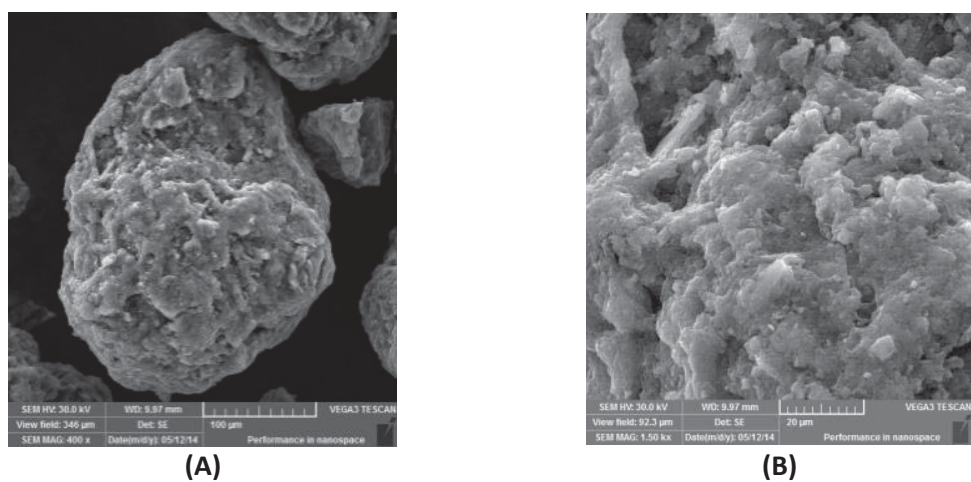


Figura 4-4 Microfotografias de SEM de amostra de Biochar PG original; (A) Ampliação de 1000x; (B) Ampliação de 2000x; (C) Ampliação de 3000x; (D) Ampliação de 5000x.



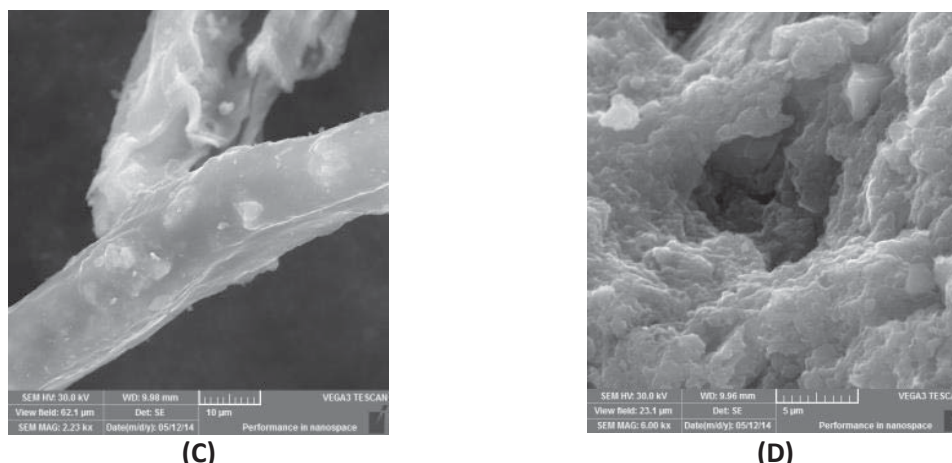


Figura 4-5 Microfotografias de SEM de amostra de Biochar FL original; (A) Ampliação de 400x; (B) Ampliação de 1500x; (C) Ampliação de 2230x; (D) Ampliação de 6000x.

Deste modo, a caracterização morfológica e estrutural das amostras de biochar PG e de biochar FL por SEM confirma as expectativas geradas pelos resultados da técnica analítica de LDS permitindo compreender e justificar a eficiência superior da amostra de biochar PG na captura de CO₂.

De acordo com a análise dos resultados das técnicas de LDS e de SEM pode inferir-se que, existe uma forte contribuição do efeito do tamanho de partículas na capacidade de adsorção de CO₂ manifestada pelas amostras de biochar PG e de biochar FL analisadas. De acordo com os resultados obtidos por estas duas técnicas a adsorção de CO₂ pelos materiais em causa é claramente favorecida por estruturas micro e mesoporosas caracterizadas por possuírem uma razão entre a área de superfície das partículas e o seu respectivo volume mais elevada. Este facto é justificado pelo contributo fundamental da área de contacto gás-sólido disponível no material adsorvente para uma eficiência superior do processo de adsorção de CO₂ em causa. Para além disto, as estruturas mecânicas compostas de canais mesoporosos parecem permitir uma maior eficiência de compactação de moléculas de gás adsorvido, bem como, do confinamento e aprisionamento destas últimas em estruturas tubulares de reduzido diâmetro que desfavorecem o fenómeno de desadsorção física.

Em suma, pode afirmar-se que os resultados experimentais obtidos das técnicas de LDS e de SEM parecem confirmar as indicações das isotérmicas de adsorção de CO₂ obtidas para as amostras de biochar PG e de biochar FL, bem como, a informação disponível na literatura científica recente [99].

Procedendo à continuação da caracterização interpretativa dos resultados experimentais das isotérmicas de adsorção de CO₂ das amostras de biochar PG e de biochar FL utilizadas orientou-se a investigação indicada no plano de trabalhos proposto pela análise do efeito da eventual cristalinidade do material usado na justificação das diferenças de adsorção de CO₂

observadas. Neste sentido recorreu-se à utilização da técnica analítica de Difracção de Raios-X de pó, vulgarmente conhecida pela sua expressão inglesa *Powder X-Ray Diffraction*, ou XRPD como indicado na subsecção seguinte.

4.1.2.3 Caracterização Interpretativa de Amostras de Biochar PG vs Biochar FL por XRD

Atendendo à informação recolhida e interpretada pelas técnicas de LDS e de SEM surgiu o interesse pelo conhecimento da natureza cristalina dos materiais de biochar PG e de biochar FL que pudesse contribuir para justificar os diferentes comportamentos observados para as amostras acima mencionadas. Assim, os respectivos resultados obtidos para os difractogramas de amostras de pó de biochar PG e de biochar FL encontram-se descritos na **Figura 4-6** (A e B).

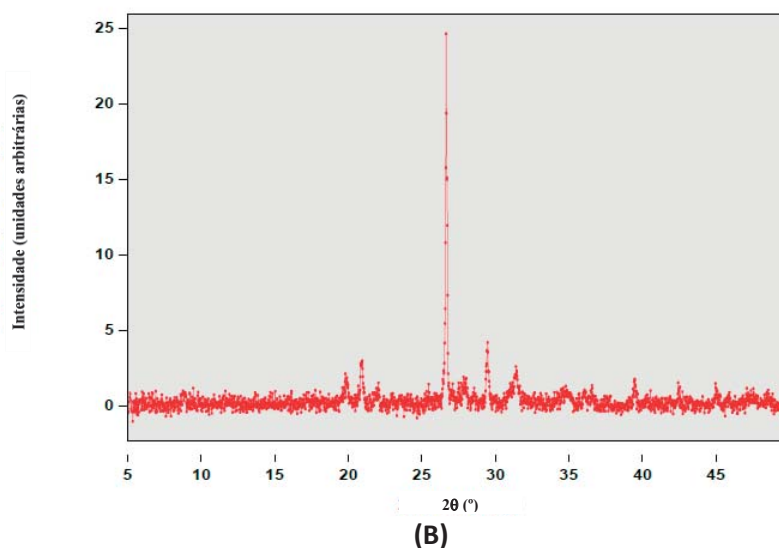
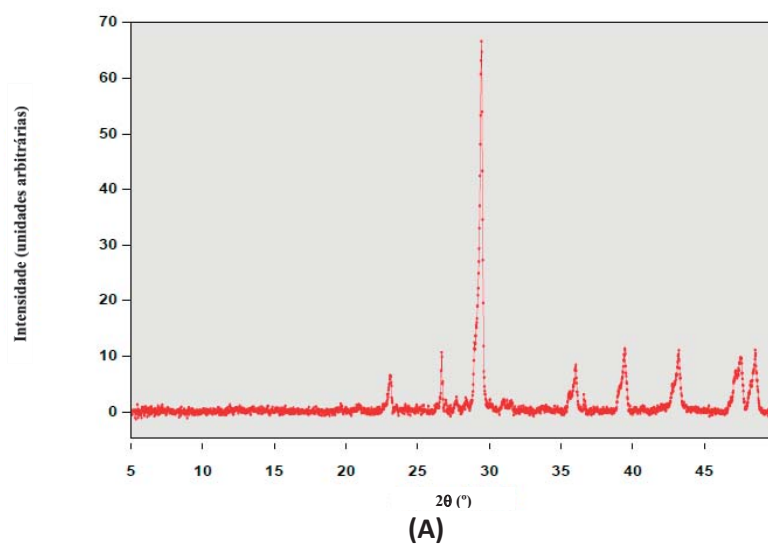


Figura 4-6 Difractograma de Raios-X de Pó de: (A) Amostra de Biochar de Pinho Gaseificado, Biochar PG vs (B) Amostra de Biochar de Lama de Águas Residuais, Biochar FL, antes do ensaio de adsorção de CO₂.

Segundo uma cuidada análise dos difractogramas acima indicados pode observar-se uma clara diferença nos padrões de cristalinidade das duas amostras de biochar utilizadas. Assim, verifica-se que, a amostra de biochar PG mostra uma cristalinidade mais acentuada do que a amostra de biochar FL de estrutura mais amorfa. A cristalinidade do material de biochar PG caracteriza-se pela existência de diversos picos no correspondente difractograma de Raios-X cujos ângulos de difracção permitem o conhecimento dos planos cristalográficos que traduzem a orientação espacial dos átomos dos componentes do respectivo material na fase sólida. Devido à complexidade da natureza heterogénea deste material não foi possível obter uma estrutura de célula unitária para o mesmo, pelo que, a interpretação do respectivo difractograma de Raios-X será apenas realizada pela análise do número de picos observado, bem como, pela sua intensidade tentando, contudo, determinar as distâncias entre planos cristalográficos por intermédio da aplicação da Lei de Bragg que é enunciada na Lei de Bragg (**Equação 4-1**).

$$\lambda = 2d\sin\theta$$

Lei de Bragg (**Equação 4-1**)

Da análise da **Figura 4-6 (A)** observa-se a existência de oito picos correspondentes aos ângulos de difracção característicos de uma amostra de pó de biochar PG. Assim, esta amostra difracta os fotões de Raio-X incidentes para os ângulos de difracção de $\theta_1 = 11,537^\circ$, $\theta_2 = 13,337^\circ$, $\theta_3 = 14,727^\circ$, $\theta_4 = 18,019^\circ$, $\theta_5 = 19,726^\circ$, $\theta_6 = 21,618^\circ$, $\theta_7 = 23,591^\circ$ e $\theta_8 = 23,765^\circ$ e para as respectivas intensidades, isto é, o número de fotões difractados para cada ângulo de difracção θ correspondentes a $I_1 = 6,609$, $I_2 = 10,734$, $I_3 = 66,652$, $I_4 = 8,498$, $I_5 = 11,428$, $I_6 = 11,103$, $I_7 = 7,463$ e $I_8 = 9,808$. De acordo com a aplicação desta informação inerente aos ângulos de difracção acima indicados pode determinar-se as distâncias entre os planos cristalográficos correspondentes pela aplicação da Lei de Bragg tendo em atenção que o comprimento de onda da radiação electromagnética dos respectivos fotões X é de $\lambda = 1.5478 \text{ \AA}$ correspondente à linha espectral $K\alpha$ dos átomos de Cobre (Cu) do alvo metálico que compõe o ânodo do gerador de Raios-X. Assim, as respectivas distâncias entre planos cristalográficos determinadas para a amostra de biochar PG correspondem a $d_1(\theta_1) = 3,8543 \text{ \AA}$, $d_2(\theta_2) = 3,3420 \text{ \AA}$, $d_3(\theta_3) = 3,0325 \text{ \AA}$, $d_4(\theta_4) = 2,4921 \text{ \AA}$, $d_5(\theta_5) = 2,2840 \text{ \AA}$, $d_6(\theta_6) = 2,0925 \text{ \AA}$, $d_7(\theta_7) = 1,9263 \text{ \AA}$ e $d_8(\theta_8) = 1,9130 \text{ \AA}$.

Por sua vez, a análise da **Figura 4-6 (B)** permite constatar três picos fundamentais correspondentes aos ângulos de difracção característicos de uma amostra de pó de biochar FL. Deste modo, esta amostra difracta os fotões de Raio-X incidentes para os ângulos de difracção de $\theta_1 = 10,474^\circ$, $\theta_2 = 13,327^\circ$ e $\theta_3 = 14,737^\circ$ e para as respectivas intensidades, isto é, o número

de fotões difractados para cada ângulo de difracção θ correspondentes a $I_1 = 3,025$, $I_2 = 24,648$ e $I_3 = 4,231$. Apesar de serem observados outros potenciais picos no correspondente difractograma de Raios-X da amostra de biochar FL não se procedeu à sua aceitação, visto que, a estes indiciam já uma fraca razão sinal/ruído. Para além disto, pela aplicação da Lei de Bragg aos resultados do difractograma obtido para a amostra de biochar FL foi possível determinar as respectivas distâncias entre planos cristalográficos da amostra em causa como se segue: $d_1(\theta_1) = 4,2405 \text{ \AA}$, $d_2(\theta_2) = 3,3445 \text{ \AA}$, $d_3(\theta_3) = 3,0304 \text{ \AA}$.

É ainda de notar que, apesar das diferenças observadas na cristalinidade das duas amostras deve reconhecer-se que, estas manifestam uma baixa intensidade dos feixes difractados, pelo que, a interpretação destes resultados deve reconhecer que tanto a amostra de biochar PG como a amostra de biochar FL não exibem uma cristalinidade muito acentuada. Este facto mostra que estas amostras podem ser vistas como possuidoras de uma estrutura tipicamente amorfa com alguns segmentos cristalinos. Esta interpretação assenta no conhecimento de que este comportamento é típico de materiais poliméricos como é o caso do biochar PG essencialmente constituído por material lignocelulósico. No caso da amostra de biochar FL, apesar de não compreender à priori uma estrutura polimérica é provável que este também contenha polímeros de uma dimensão considerável. Esta observação é baseada no facto de as lamelas activadas de ETARs serem compostas de material filamentososo de origem biológica, bem como, de matéria floculada em virtude da clarificação do efluente a tratar. Assim sendo, devido à enorme heterogeneidade estrutural destas amostras a interpretação efectuada permite compreender uma parte importante da natureza das matérias-primas que lhes deram origem.

No entanto, no decurso da caracterização interpretativa das amostras de biochar PG e de biochar FL acima mencionadas houve interesse e curiosidade em conhecer a composição química elemental das mesmas no sentido de compreender a sua natureza em maior profundidade. Para tal, atendendo às técnicas analíticas disponíveis surgiu a oportunidade de efectuar estudos de Fluorescência de Raios-X para conhecer qualitativamente a composição química elemental das amostras de biochar PG e de biochar FL utilizadas. Assim, este estudo encontra-se detalhado na subsecção seguinte.

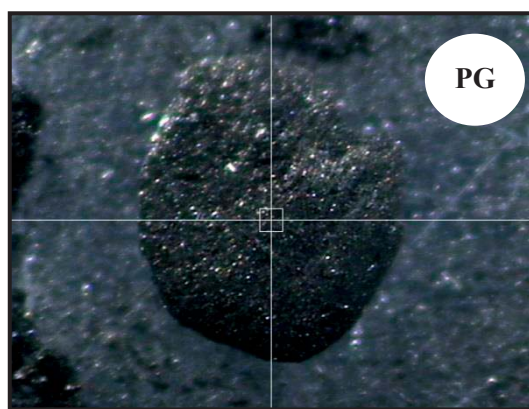
4.1.2.4 Caracterização Interpretativa de Amostras de Biochar PG vs Biochar FL por XRF

Na tentativa de compreender a influência da natureza dos elementos químicos presentes nas amostras de biochar PG e de biochar FL procedeu-se à caracterização de ambas as amostras por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X, vulgarmente conhecida pela sua expressão inglesa *X-Ray Fluorescence*, ou XRF. Atendendo ao facto de cada elemento químico possuir

uma estrutura electrónica distinta dos restantes, o seu espectro de emissão de fluorescência de raios-X assume-se como uma impressão digital que permite a identificação inequívoca dos elementos químicos presentes em cada amostra de biochar utilizada.

Assim, de modo a garantir uma análise qualitativa rigorosa da composição elemental das amostras de biochar PG e biochar FL procedeu-se à aquisição dos espectros de XRF de ambas em baixas energias, isto é, para um potencial aplicado ao filamento ejector de electrões de 15kV seguindo-se o mesmo procedimento na aquisição dos respectivos espectros de XRF de ambas as amostras em altas energias, ou seja, com um potencial aplicado de 50kV. Para a aquisição dos espectros de XRF a baixas energias recorreu-se ao uso de um determinado fluxo de Hélio que atravessava a superfície da amostra em análise no sentido de remover a contaminação em Árgon do ar atmosférico que conduzia ao aparecimento da banda de emissão de radiação característica deste elemento. Por outro lado, durante a aquisição dos respectivos espectros de XRF a altas energias procedeu-se ao uso de um filtro de chumbo para melhoria da qualidade da razão sinal/ruído.

Assim, para efectuar à análise das amostras de biochar por XRF seleccionou-se um ponto alvo da amostra retirada aleatoriamente e procedeu-se à respectiva leitura e aquisição dos correspondentes espectros para baixas e altas energias. Na **Figura 4-7** e na **Figura 4-8** são apresentados os espectros de XRF da amostra de biochar PG e da amostra de biochar FL, respectivamente.



(A)

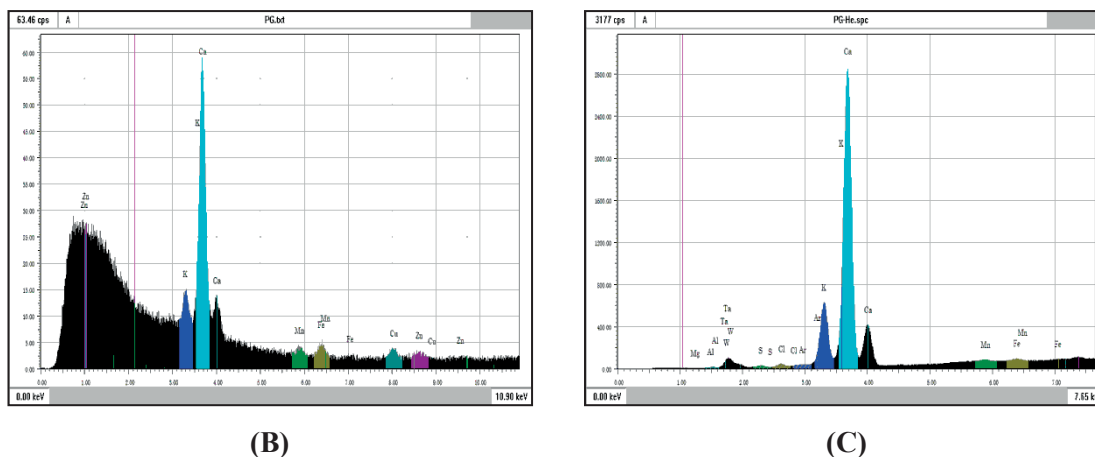


Figura 4-7 Resultados obtidos da técnica analítica de XRF, a alta energia (50kV) – (B), e a baixa energia – (C), para uma amostra aleatória de biochar PG: (A) Microfotografia da partícula-alvo (dimensões da imagem: [X,Y] = [66.00 mm x 49.50 mm]); (B) e (C) Espectro de XRF.

Da análise da **Figura 4-7** (A) é possível observar-se que, a partícula-alvo de biochar PG analisada pela técnica analítica de XRF possui uma geometria circular achatada típica de um disco e de baixo-relevo. As dimensões da correspondente microfotografia são de 66,00 mm de comprimento por 49,50 mm de largura. No entanto a superfície alvo de análise corresponde ao pequeno quadrado central da microfotografia cujas dimensões correspondem a 3,0 mm de comprimento por 3,0 mm de largura. O resultado da análise de XRF para a zona de altas energias indicado na **Figura 4-7** (B) permite verificar que, a amostra de biochar PG é essencialmente constituída por átomos de Cálcio (Ca) e de potássio (K) identificados com coloração azul-claro e azul-escuro, respectivamente. Para além disto, esta amostra contém pequenas quantidades de Manganésio (Mn), Ferro (Fe), Cobre (Cu) e Zinco (Zn) identificadas com coloração a verde-escuro, verde-claro, azul-ciano e violeta, respectivamente. Todos os picos indicados correspondem à detecção de fotões X resultantes da emissão de radiação característica das linhas espectrais $K\alpha$ dos respectivos elementos químicos. Assim, os elementos de Potássio, Cálcio, Manganésio, Ferro, Cobre e Zinco emitem fotões X de radiação característica nas gamas de energia de: 3,16-3,46 eV (K), 3,54-3,84 eV (Ca), 5,73-6,07 eV (Mn), 6,23-6,57 eV (Fe), 7,86-8,23 eV (Cu) e 8,44-8,82 eV (Zn) correspondentes a uma absorvância característica do detector de: $A(K) = 347,816$ cps, $A(Ca) = 1092,978$ cps, $A(Mn) = 112,965$ cps, $A(Fe) = 123,945$ cps, $A(Cu) = 111,259$ cps e $A(Zn) = 104,187$ cps onde eV representa a unidade de energia de “electrão-Volt” e a sigla cps significa “contagens por segundo”, isto é, o número de fotões X de cada elemento que incidem na superfície exposta do detector.

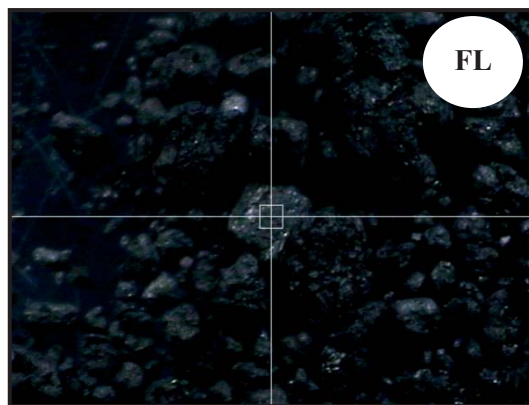
Por outro lado, para a zona de baixas energias indicada na **Figura 4-7** (C) torna-se evidente a disparidade existente entre a absorvância característica dos elementos de Potássio e

de Cálcio comparativamente aos restantes. Ainda assim, observa-se uma quantidade residual de Magnésio (Mg), Alumínio (Al), Enxofre (S) e Cloro (Cl) na amostra de biochar PG. Para esta zona de energia é possível observar que a absorvância do detector para fotões X emitidos por átomos de Manganésio (Mn), Ferro (Fe) e Cobre (Cu) são consideravelmente inferiores. Deste modo, pode referir-se que, também na zona de baixas energias, todos os picos indicados correspondem à detecção de fotões X resultantes da emissão de radiação característica das linhas espectrais $K\alpha$ dos respectivos elementos.

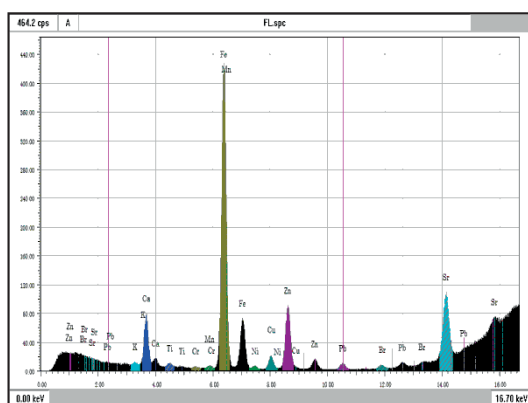
Assim, os elementos de Magnésio, Alumínio, Enxofre e Cloro emitem fotões X de radiação característica nas gamas de energia de: 1,12-1,39 eV (Mg), 1,35-1,62 eV (Al), 2,17-2,45 eV (S) e 2,48-2,77 eV (Cl) correspondentes a uma absorvância característica do detector de $A(\text{Mg}) = 202,711$ cps, $A(\text{Al}) = 366,405$ cps, $A(\text{S}) = 643,287$ cps, $A(\text{Cl}) = 929,837$ cps. Por sua vez, a absorvância característica do detector para os elementos de Potássio, Cálcio, Manganésio, Ferro e Cobre correspondem a: $A(\text{K}) = 10048,630$ cps, $A(\text{Ca}) = 43867,300$ cps, $A(\text{Mn}) = 2704,963$ cps, $A(\text{Fe}) = 2918,766$ cps e $A(\text{Cu}) = 9133,196$ cps, respectivamente.

Deste modo, demonstra-se que a amostra de biochar PG é essencialmente composta por elementos de Potássio e de Cálcio com pequenas contribuições de outros elementos químicos. No entanto, deve ter-se em consideração que o equipamento de Fluorescência de Raios-X utilizado não permite a obtenção de informação de elementos químicos pertencentes ao primeiro e segundo períodos da Tabela Periódica, bem como, do elemento químico Sódio. Assim, a afirmação de que a amostra de biochar PG é essencialmente constituída por elementos químicos de Potássio e de Cálcio reporta-se apenas aos resultados de XRF que foi possível obter. É ainda de notar que a absorvância de fotões X de Potássio e de Cálcio por parte do detector é superior para a zona de baixas energias pelo facto de o processo de ionização dos átomos destes elementos ser mais eficiente para esta gama de energias. A gama de energias mais elevada é usada para detectar os elementos químicos mais pesados cuja energia de ligação dos electrões da camada K é mais elevada.

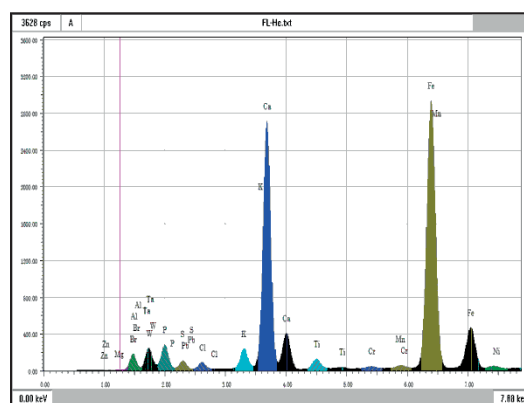
Atendendo à natureza vegetal da matéria-prima que originou a mostra de biochar PG utilizada a presença de quantidades superiores de Potássio e Cálcio não constitui surpresa, uma vez que, estes elementos encontram-se presentes na constituição da maioria dos caules das plantas superiores, tal como indica a literatura recente [108].



(A)



(C)



(D)

Figura 4-8 Resultados obtidos da técnica analítica de XRF, a alta energia (50kV) – (B), e a baixa energia – (C), para uma amostra aleatória de biochar FL: (A) Microfotografia da partícula-alvo (dimensões da imagem: [X,Y] = [66,00 mm x 49,50 mm]); (B) Espectro de XRF.

Por sua vez, a análise da **Figura 4-8** permite observar-se que, a partícula-alvo de biochar FL analisada pela técnica analítica de XRF possui uma geometria irregular de médio-relevo. Tal como na situação anterior, as dimensões da correspondente microfotografia são de 66,00 mm de comprimento por 49,50 mm de largura. Todavia, a superfície alvo de análise corresponde ao pequeno quadrado central da microfotografia de 3,0 mm de comprimento e 3,0 mm de largura.

De modo análogo à situação anterior, o resultado da análise de XRF para a zona de altas energias indicado na **Figura 4-8** (B) mostra que, a amostra de biochar FL é essencialmente constituída por átomos de Ferro (Fe) identificado com coloração verde-amarelado.

Para além disto, é evidente a significativa variedade de elementos químicos que são encontrados numa amostra deste tipo de biochar. O biochar FL contém os seguintes elementos químicos: Potássio (K), Cálcio (Ca), Titânio (Ti), Crómio (Cr), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Bromo (Br), Estrôncio (Sr) e Chumbo (Pb). De todos estes elementos químicos deve destacar-se a presença de Potássio, Cálcio, Ferro, Bromo e Estrôncio

como os principais constituintes desta amostra e que são identificados pelas colorações azul-claro, azul-escuro, verde-amarelado, violeta e azul-ciano, respectivamente. Com a devida exceção do elemento químico Chumbo (Pb), todos os restantes picos indicados no espectro de XRF da **Figura 4-8 (B)** correspondem à detecção de fótons X resultantes da emissão de radiação característica das linhas espectrais $K\alpha$ dos respectivos elementos químicos. No caso particular do elemento químico Chumbo, a emissão de radiação característica deste elemento que é detectada nesta experiência corresponde à linhas espectrais $L\alpha$.

Assim, embora repetindo alguma da informação já anteriormente mencionada importa referir que, os elementos de Potássio, Cálcio, Titânio, Crómio, Manganésio, Ferro, Níquel, Cobre, Zinco, Bromo, Estrôncio e Chumbo emitem fótons X de radiação característica nas gamas de energia de: 3,16-3,46 eV (K), 3,54-3,84 eV (Ca), 4,35-4,67 eV (Ti), 5,25-5,58 eV (Cr), 5,73-6,07 eV (Mn), 6,23-6,57 eV (Fe), 7,29-7,65 eV (Ni), 7,86-8,23 eV (Cu), 8,44-8,82 eV (Zn), 11,70-12,12 eV (Br), 13,92-14,36 eV (Sr) e 10,34-10,74 eV (Pb), respectivamente. No entanto, a correspondente absorvância característica do detector para a gama de altas energias na amostra de biochar FL corresponde a: $A(K) = 299,674$ cps, $A(Ca) = 1375,508$ cps, $A(Ti) = 270,671$ cps, $A(Cr) = 159,218$ cps, $A(Mn) = 183,631$ cps, $A(Fe) = 8025,560$ cps, $A(Ni) = 171,906$ cps, $A(Cu) = 442,069$ cps, $A(Zn) = 1859,073$ cps, $A(Br) = 236,388$ cps, $A(Sr) = 2995,095$ cps e $A(Pb) = 263,355$ cps. Do mesmo modo que anteriormente, eV representa a unidade de energia de “electrão-Volt” e a sigla cps significa “contagens por segundo”, isto é, o número de fótons X de cada elemento que incidem na superfície exposta do detector.

De outro modo, para a zona de baixas energias indicada na **Figura 4-8 (C)** pode constatar-se que, as quantidades de Cálcio e de Ferro na amostra de biochar FL não apresentam uma disparidade muito significativa comparativamente à da **Figura 4-8 (B)**. Isto deve-se essencialmente ao facto de os resultados da **Figura 4-8 (C)** corresponderem ao espectro de XRF da amostra de biochar FL para a gama de baixas energias, pelo que, a emissão de radiação X característica de elementos químicos leves torna-se mais eficiente. Assim, é possível observar que, a amostra de biochar FL compõe-se também de alguns elementos leves ainda que em quantidades residuais. Os elementos químicos identificados para a amostra de biochar FL na gama de baixas energias correspondem a: Magnésio (Mg), Alumínio (Al), Fósforo (P), Enxofre (S) e Cloro (Cl), Potássio (K), Cálcio (Ca), Titânio (Ti), Crómio (Cr), Manganésio (Mn), Ferro (Fe), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Bromo (Br) e Chumbo (Pb). Tal como indicado em situações anteriores, todos os elementos químicos identificados na amostra de biochar FL para a gama de baixas energias foram detectados pela emissão de radiação característica dos mesmos correspondente às suas linhas espectrais $K\alpha$ com a devida exceção do elemento químico Chumbo cuja emissão de radiação característica fótons X detectados reporta-se à sua linha espectral $L\alpha$. Os valores de absorvância do detector para os diferentes elementos químicos identificados na amostra de biochar FL para a gama de baixas energias correspondem a: $A(Mg)$

= 443,936 cps, A(Al) = 2602,698 cps, A(P) = 4315,406, A(S) = 1801,135 cps, A(Cl) = 1601,291 cps, A(K) = 3970,583 cps, A(Ca) = 40628,482 cps, A(Ti) = 2426,830 cps, A(Cr) = 1270,038 cps, A(Mn) = 1526,326 cps, A(Fe) = 50672,587 cps, A(Ni) = 1417,062 cps, A(Cu) = 2568,876 cps, A(Zn) = 4262,921 cps, A(Br) = 1460,845 cps e A(Pb) = 1527,233 cps, respectivamente. Deve ainda mencionar-se que os átomos do elemento químico Fósforo (P) emitem fotões X de radiação característica na gama de energia de 1,88-2,15 eV.

Atendendo à natureza da proveniência da matéria-prima que gerou a amostra de biochar FL corresponder a uma lama de uma ETAR não é surpreendente que esta amostra evidencie uma enorme variedade de elementos químicos na sua constituição. O elevado teor de Ferro desta amostra pode ser compreendido pelo facto de proceder-se à floculação de resíduos grosseiros de efluentes em tratamento com recurso a sais e deste elemento químico. Para além disto, pode compreender-se que, a grande quantidade de metais pesados nesta amostra pode advir de diversas fontes de matéria-prima que compõem o efluente da ETAR em causa. No entanto, existe uma informação proveniente da comparação da **Figura 4-7** e da **Figura 4-8** cuja importância remete para o facto de que uma maior quantidade e diversidade de metais não contribui para a adsorção de CO₂, visto que, a amostra de biochar FL não adsorve uma quantidade apreciável deste gás quando comparada à amostra de biochar PG.

Assim, apesar de ter sido possível identificar os principais elementos químicos constituintes das amostras de biochar PG e de biochar FL a limitação experimental da técnica de XRF não permitiu inferir nenhuma conclusão quanto à natureza química das amostras para elementos correspondentes ao primeiro e segundo períodos da Tabela Periódica. Deste modo, no sentido de colmatar esta falta de informação procedeu-se ao estudo da estrutura molecular das amostras de biochar PG e de biochar FL por aplicação das técnicas de espectroscopia vibracional de FTIR-ATR, FTIR-Transmissão e Raman que são apresentadas nas subsecções que se seguem.

4.1.2.5 Caracterização Interpretativa de Amostras de Biochar PG vs Biochar FL por FTIR-ATR

Tal como indicado nas secções anteriores, no decurso da interpretação dos resultados experimentais obtidos para as isotérmicas de adsorção de biochar PG e biochar FL procedeu-se à utilização de diversas técnicas analíticas que permitissem justificar o comportamento distinto dos dois tipos de material estudados com base nos grupos funcionais presentes na estrutura molecular de cada amostra. Assim, neste sentido procedeu-se inicialmente à aquisição de espectros de infravermelho usando um espectrofotómetro de FTIR-ATR como indicado no Capítulo III desta tese.

No entanto, devido à elevada tendência de absorção de vapor de água manifestada pelos materiais em causa aliada à sua estrutura de agregado polimérico heterogéneo traduziu-se na obtenção de espectros de infravermelho de reduzida qualidade cuja interpretação poderia conduzir a conclusões erradas acerca da estrutura química dos materiais estudados. Por este motivo, procedeu-se à tomada de decisão conducente à exclusão dos resultados obtidos por esta técnica relativamente à interpretação e à discussão do comportamento das amostras de biochar PG e biochar FL estudadas relativamente à sua capacidade de adsorção de CO₂.

Por outro lado, deve mencionar-se que não se procedeu à aquisição de espectros de amostras de biochar PG e de biochar FL aditivadas com agentes fertilizantes (KNO₃, NH₄NO₃ e Ureia) de modo a evitar a existência de interpretações incorrectas de sobreposição de picos de absorção das amostras e dos respectivos aditivos que pudessem conduzir a conclusões erradas no processo de atribuição dos mesmos.

Não obstante, a importância do conhecimento da existência de grupos funcionais nas amostras de biochar estudadas dirigiu-se o processo de investigação no sentido de usar espectroscopia de infravermelho com recurso a um espectrofotómetro FTIR em modo de transmissão tendo-se preparado, para este efeito, uma pastilha de KBr contendo uma pequena amostra do material a analisar. Os resultados obtidos desta técnica serão então integralmente apresentados e discutidos na subsecção que se segue.

4.1.2.6 Caracterização Interpretativa de Amostras de Biochar PG vs Biochar FL por FTIR-Transmissão

No sentido de compreender a estrutura molecular dos compostos constituintes das amostras de biochar PG e de biochar FL estudadas procedeu-se à aquisição dos espectros vibracionais de infravermelho das mesmas. A aquisição dos espectros foi efectuada segundo a técnica analítica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier em modo de Transmissão. Assim, na **Figura 4-9** e na **Figura 4-10** encontram-se indicados os espectros de infravermelho obtidos para as amostras de biochar PG e biochar FL, respectivamente. Apesar da complexidade esperada para os espectros de FTIR-Transmissão de amostras de biochar a sua simplicidade torna-se vantajosa na análise dos resultados obtidos.

Para o caso da amostra de biochar PG verifica-se que, as principais bandas de absorção identificadas são encontradas para as gamas de valores de números de onda de 1350-1650 cm⁻¹ e de 3300-3750 cm⁻¹. É de notar a presença de duas bandas de absorção de fraca intensidade compreendidas entre 2850-3100 cm⁻¹ que são características da presença de grupos metilo (CH₃) e de grupos metileno (CH₂). Para esta gama de números de onda os modos vibracionais correspondentes remetem para a deformação de alongação axial da ligação C-H. A baixa

intensidade de absorção verificada mostra que, este tipo de grupos moleculares está presente em muito pequena quantidade na amostra de biochar utilizada. Segundo a informação da literatura [96] a presença de duas bandas de absorção estreitas nesta zona do espectro de infravermelho deve-se à existência de dois modos de vibração molecular distintos para as ligações C-H de grupos CH_3 e CH_2 , sendo que, a banda de maior energia, isto é, de maior número de onda corresponde à deformação de elongação axial assimétrica em que duas ligações C-H se estendem enquanto a terceira sofre uma contracção. Por sua vez, a banda de menor número de onda e, conseqüentemente, de menor energia respeita à deformação de elongação axial simétrica destes grupos moleculares (CH_3 e CH_2).

Por outro lado, a existência de grupos metilo e metileno na estrutura das moléculas que compõem o material de biochar PG deveria ser confirmada pela existência de duas bandas de absorção situadas na gama de números de onda de $1375\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ para as deformações angulares simétrica e anti-simétrica do grupo metilo, respectivamente, bem como, pela existência de duas bandas de absorção na gama de números de onda de $1150\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ respeitantes aos modos vibracionais de deformação angular simétrica e anti-simétrica de grupos metileno. Da análise do espectro de FTIR-Transmissão da amostra de biochar PG verifica-se que, a existência de grupos moleculares CH_3 e CH_2 não justifica a disparidade observada da absorvância das duas bandas de absorção na gama de números de onda de $1350\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ e das duas bandas de absorção na gama de números de onda de $2850\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$.

Deste modo, reforça-se a ideia de que não deverá existir uma elevada quantidade de grupos metilo e de grupos metileno na estrutura molecular da amostra de biochar PG [96]. Esta informação permite ainda prever a provável inexistência de estruturas alicíclicas não substituídas na composição química da amostra de biochar PG analisada. Este facto conduz então à suposição da existência de estruturas moleculares com uma enorme extensão de substituição por grupos funcionais ou de estruturas polinucleares.

A observação de uma pequena banda de absorção alargada entre $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ pode ser devida à fraca absorção verificada por ligações $\text{C}=\text{C}$ característica de alcenos embora este facto indiciasse uma reduzida quantidade de compostos insaturados alifáticos.

Atendendo à forte absorção verificada na gama de números de onda de $1350\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ constitui um bom indicador da presença de grupos aromáticos benzénicos na estrutura molecular do biochar PG. De acordo com a literatura existente [96], as vibrações características do esqueleto aromático de estruturas aromáticas mononucleares podem ser observados para gamas de números de onda de $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ e de $1585\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Para além disto, os compostos que possuem estruturas aromáticas mononucleares evidenciam bandas de deformação angular no plano do anel aromático para ligações C-H aromáticas. Outra possibilidade inerente à interpretação do espectro da **Figura 4-9** remete para a eventual existência de compostos aromáticos polinucleares cujas bandas de absorção assemelham-se às de compostos aromáticos

mononucleares mas podem justificar a quase inexistência de ligações C-H na estrutura molecular do material em causa.

Para além disto, a banda de absorção alargada observada entre 3300-3750 cm^{-1} é característica da deformação de alongação axial da ligação O-H. Segundo a literatura consultada este modo vibracional deve ser observado para valores de números de onda na gama de 3584-3650 cm^{-1} , pelo que, pode afirmar-se que existe uma forte evidência experimental da existência deste grupo molecular na estrutura química de biochar PG, operando como grupo funcional substituinte de anéis aromáticos mono e polinucleares.

Apesar da fraca intensidade de uma banda de absorção observada para valores de números de onda de 1730-1740 cm^{-1} pode assumir-se como válida a atribuição desta banda de absorção à eventual presença de alguns grupos carbonilo (C=O) no material de biochar PG estudado.

Atendendo à natureza lignocelulósica característica de biochar de fontes vegetais o espectro de infravermelho FTIR-Transmissão da amostra de biochar PG parece indicar uma estrutura química típica de matéria vegetal lenhínica que pode conter diversos grupos funcionais na sua estrutura molecular associados a anéis aromáticos [84]. No entanto, a multiplicidade de estruturas lenhínicas existente na natureza não permite uma caracterização química mais detalhada da estrutura molecular de amostras de biochar. Por outro lado, apesar da possível existência de celulose na estrutura química do biochar PG analisado a sua quantidade não deverá ser muito expressiva, visto que, esta contém um grupo CH_2 por cada unidade monomérica que deveria resultar numa forte absorção de radiação electromagnética na zona do infravermelho para a gama de números de onda de 2850-3100 cm^{-1} [109], [110], [111].

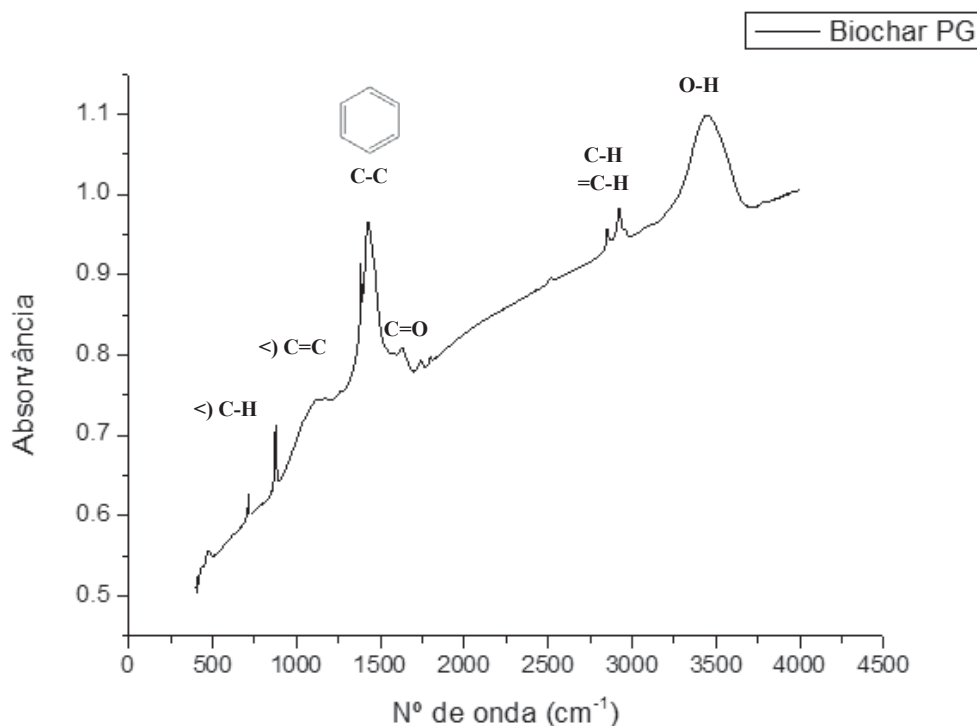


Figura 4-9 Espectro de Infravermelho (FTIR-Transmissão) de uma amostra de Biochar de Pinho Gaseificado, Biochar PG.

Quanto à avaliação da estrutura química existente em biochar FL pode referir-se que foi efectuado o mesmo procedimento indicado para o caso do biochar PG. Assim, obteve-se o espectro de infravermelho de FTIR-Transmissão de uma amostra de biochar FL indicado na **Figura 4-10** no sentido de compreender a natureza da sua estrutura química no que respeita ao tipo de grupos funcionais que esta contém. Deste modo, apesar da natureza heterogénea da matéria-prima subjacente à amostra de biochar FL verifica-se que, a sua estrutura molecular apresenta-se como relativamente simples.

Da análise do espectro de infravermelho indicado na **Figura 4-10** pode concluir-se que, existem algumas diferenças estruturais entre os dois tipos de biochar analisados embora seja possível constatar a existência de algumas semelhanças entre as mesmas no que respeita à presença de alguns grupos funcionais comuns.

Assim, o espectro de infravermelho de FTIR-Transmissão da amostra de biochar FL revela a existência de uma estrutura molecular que contém grupos metilo e metileno numa proporção consideravelmente superior à observada para a amostra de biochar PG. Esta observação é justificada pela maior absorvância verificada para as duas bandas de absorção existentes na gama de números de onda de 2850-3100 cm⁻¹ correspondentes aos modos vibracionais de deformação de alongação axial simétrica (de menor energia) e anti-simétrica (de maior energia) de grupos CH₃ e CH₂.

Uma outra banda de absorção cuja atribuição é relativamente simples pode ser observada na gama de números de onda de $3250\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ e que corresponde ao modo vibracional de deformação de alongação axial da ligação O-H característica do grupo hidroxilo.

A observação de uma banda de absorção larga e muito intensa na gama de números de onda de $800\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ constitui um forte indício da presença de grupos funcionais éter associadas aos modos vibracionais de deformação de alongação axial de ligações C-O-C entre átomos de carbono e um átomo de oxigénio, bem como, de ligações C-C-C entre átomos de carbono de hidrocarbonetos alifáticos ou ainda a ligações C-O existentes na estrutura molecular de álcoois e fenóis. Para além disto, existe uma forte evidência da presença de estruturas moleculares de hidrocarbonetos aromáticos na amostra de biochar FL. Esta evidência é fundamentada na existência da banda de absorção larga e muito intensa na gama de números de onda de $800\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ que pode também ser devida ao modo de vibração da ligação C-H aromática no plano dos respectivos anéis aromáticos. Este facto poderia justificar a existência de estruturas moleculares aromáticas com reduzido grau de substituição. A identificação de estruturas moleculares de hidrocarbonetos aromáticos no material de biochar FL pode ainda ser justificada pela observação de duas bandas de absorção intensas na gama de números de onda de $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ e de $1500\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ que podem ser atribuídas a vibrações do esqueleto aromático características de ligações C-C de anéis aromáticos.

A observação de duas bandas de absorção intensas na gama de números de onda de $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, bem como, das pequenas bandas de absorção identificadas para número de onda compreendidos na gama de $600\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ sugere que a sua atribuição condiz com a ocorrência de vibrações decorrentes da existência de modos vibracionais característicos de deformações angulares para fora do plano do anel aromático por parte de ligações de átomos de hidrogénio adjacentes ao esqueleto carbonado do anel.

Por outro lado, observa-se uma pequena banda de absorção para números de onda de 1750 cm^{-1} que podem indicar a presença de grupos funcionais carbonilo (C=O) na estrutura molecular do biochar FL [109].

Assim, de acordo com a natureza da matéria-prima de biochar FL é expectável que a composição de uma lama de esgoto de uma estação de tratamento de águas residuais contenha diversos compostos aromáticos mono e polianelares cuja degradação química não seja efectuada de modo eficiente durante o processo de pirólise lenta a qua foi sujeita conduzindo à sua identificação no biochar FL analisado.

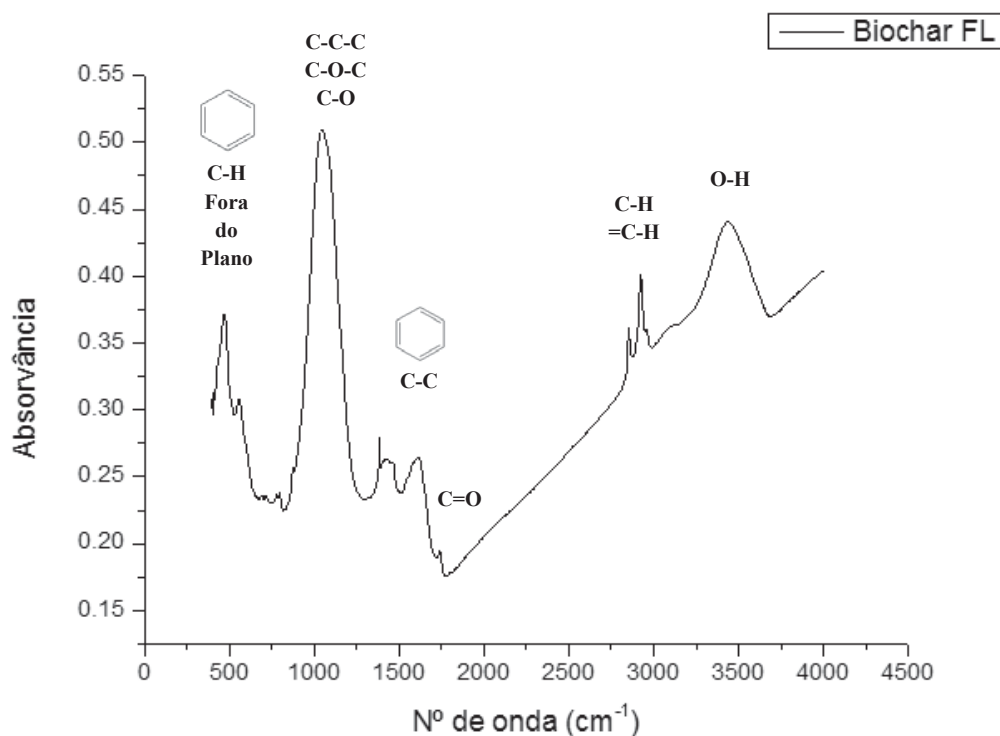


Figura 4-10 Espectro de Infravermelho (FTIR-Transmissão) de uma amostra de Biochar de Lama de Águas Residuais, Biochar FL.

4.1.2.7 Caracterização Interpretativa de Amostras de Biochar PG vs Biochar FL por Espectroscopia de Infravermelho de Raman

No sentido de tentar encontrar informação complementar que permitisse compreender a estrutura molecular dos materiais de biochar PG e de biochar FL procedeu-se à utilização da técnica analítica de Espectroscopia Vibracional Molecular de Raman de amostras dos mesmos. Assim, os resultados obtidos da utilização desta técnica espectroscópica encontram-se indicados na **Figura 4-11** para o caso da amostra de biochar PG, bem como, na **Figura 4-13** para o caso da amostra de biochar FL.

Da observação da Figura 4-11 identificam-se duas bandas intensas nas gamas de número de onda de $1300\text{--}1500\text{cm}^{-1}$ e de $1500\text{--}1700\text{cm}^{-1}$. A primeira pode ser justificada como resultado de transições entre níveis de energia vibracionais associadas a ligações C-C cuja deformação de elongação axial simétrica em anéis aromáticos presentes na estrutura de biochar PG correspondem a modos vibracionais de anel aromático activos em Raman e que não são observados em Espectroscopia de Infravermelho convencional.

A segunda banda de absorção referida acima é característica de outros modos vibracionais de anel aromático também activos em espectroscopia de infravermelho convencional e que compreendem deformações de elongação axial assimétrica correspondentes

a modos vibracionais de anel aromático. Para além disto, esta banda de absorção pode ainda ser interpretada como incluindo modos vibracionais de ligações C=C ligadas a anéis aromáticos.

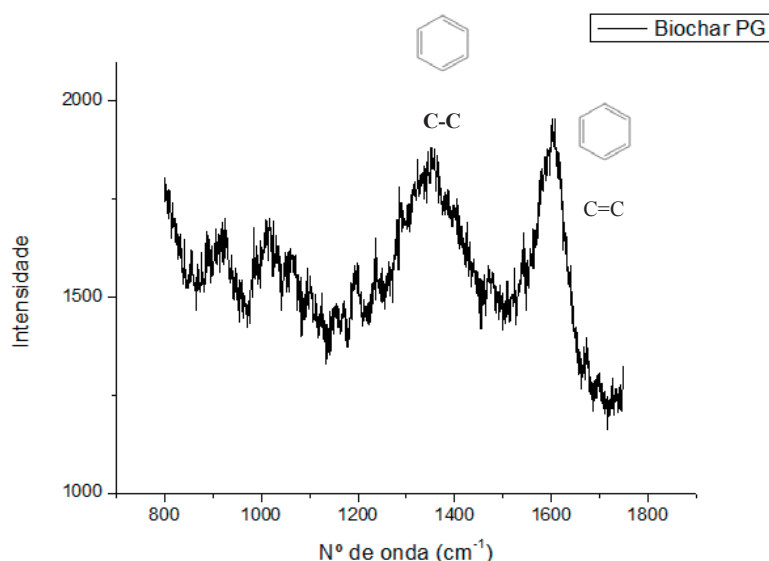


Figura 4-11 Espectro de Infravermelho (Raman) de uma amostra de Biochar de Pinho Gaseificado, Biochar PG.

É ainda possível identificar duas bandas de absorção menos intensas e mais estreitas para as gamas de números de onda $850\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ e de $1000\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ no espectro de Raman obtido para a amostra de material PG. Apesar desta constatação e de, possivelmente poder tratar-se de modos de vibração de deformação angular C-H aromático no plano e fora do plano do anel aromático optou-se por não estabelecer nenhuma correlação de atribuição destas duas bandas por se ter sido verificada uma rápida degradação da amostra durante o respectivo período de análise que conduziu a uma reduzida razão sinal/ruído. Na **Figura 4-12** pode ser observada a degradação que a amostra sofre por acção do feixe laser usado na experiência realizada com uma amostra de biochar PG.

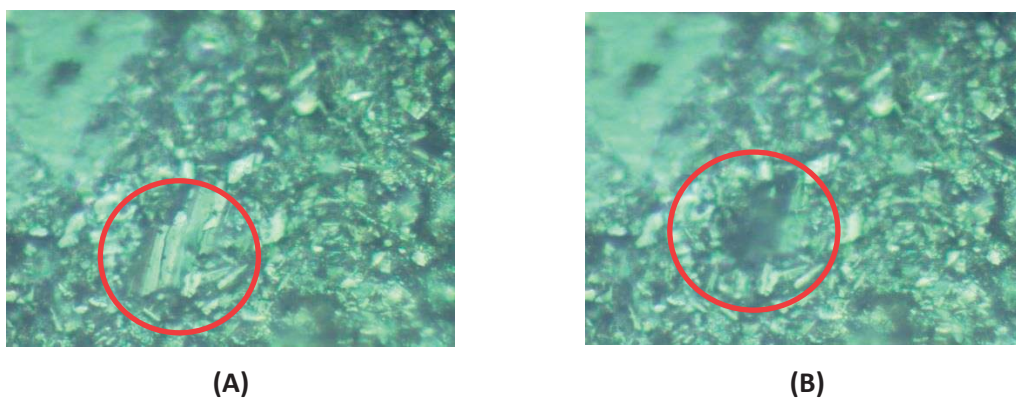


Figura 4-12 Microfotografias de uma amostra de biochar PG sujeita a degradação durante o período de aquisição do respectivo espectro de Raman. (A) Antes da activação do laser; (B) Após a activação do laser ($\Delta t < 10\text{ s}$); Nota: A circunferência a vermelho indica o respectivo local de análise da amostra de biochar PG.

Do mesmo modo que efectuado para a situação anterior foi também realizado um estudo da estrutura molecular de uma amostra de biochar FL por Espectroscopia Vibracional Molecular de Raman. Assim, o respectivo espectro de Raman desta amostra encontra-se indicado na **Figura 4-13**. De acordo com o espectro vibracional de Raman obtido é possível identificar três bandas de absorção distintas.

A primeira banda de absorção surge na gama de números de onda de $900\text{--}1100\text{cm}^{-1}$ e corresponde a modos vibracionais característicos de deformação de elongação axial simétrica em ligações C-C-C, C-O-C e C-O características de hidrocarbonetos aromáticos, de grupos funcionais éter e grupos funcionais álcool, respectivamente. Estes modos vibracionais são activos em Espectroscopia Vibracional Molecular de Raman e surgem por isso numa banda intensa.

A segunda banda vibracional observada na **Figura 4-13** mostra corresponde a modos vibracionais característicos de deformações angulares de grupos moleculares contendo ligações C-C directamente ligadas a estruturas moleculares de anéis aromáticos.

Quanto à terceira banda de absorção observada no espectro de Raman da **Figura 4-13** pode mencionar-se que, esta é característica de modos vibracionais de anéis aromáticos, bem como de ligações C=C de cadeias carbonadas alifáticas directamente ligadas ao anel aromático.

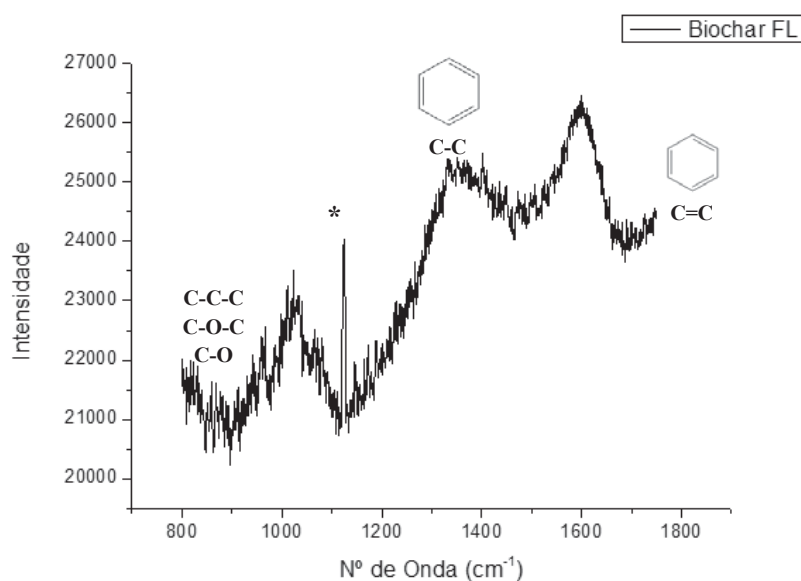


Figura 4-13 Espectro de Infravermelho (Raman) de uma amostra de Biochar de Lama de Águas Residuais, Biochar FL¹.

¹ **Nota:** O pico estreito identificado pelo símbolo * representa um artefacto induzido pela emissão de radiação infravermelha das lâmpadas fluorescentes do laboratório correspondendo ao valor de número de onda de 1120 cm^{-1} .

Deve ainda referir-se que, tal como verificado para o caso da amostra de biochar PG, a amostra de biochar FL utilizada para a aquisição dos respectivos espectros de Raman também foi alvo de degradação por acção do laser utilizado para a realização deste estudo. Assim, a interpretação dos respectivos espectros de Raman para ambas as amostras de biochar PG e de biochar FL não contemplou o mesmo detalhe da análise interpretativa dos respectivos espectros de FTIR-Transmissão. Na **Figura 4-14** pode observar-se o efeito de degradação da amostra de biochar FL utilizada para a aquisição dos respectivos espectros de Raman.

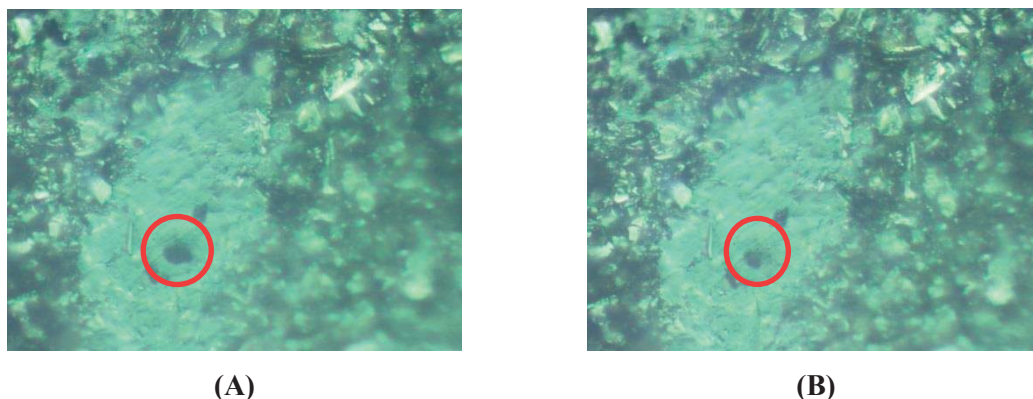


Figura 4-14 Microfotografias de uma amostra de biochar FL sujeita a degradação durante o período de aquisição do respectivo espectro de Raman. (A) Antes da activação do laser; (B) Após a activação do laser ($\Delta t < 10$ s); Nota: A circunferência a vermelho indica o respectivo local de análise da amostra de biochar FL.

De acordo com os resultados obtidos pela aplicação das técnicas de Espectroscopia Vibracional de FTIR-Transmissão e de Raman é possível identificar a presença de estruturas aromáticas derivadas do benzeno, bem como, da existência de grupos hidroxilo na composição química estrutural de ambas as amostras de biochar PG e de biochar FL. Este facto permite formular a interpretação de que as interações intermoleculares que justificam o fenómeno de adsorção de CO_2 nestas amostras correspondem à interacção π -quadrupolo entre o sistema de electrões π das estruturas de anel aromático e o quadrupolo da molécula de CO_2 . Por outro lado, os grupos hidroxilo presentes nas duas amostras de diferentes tipos de biochar deverão ser responsáveis por interações intermoleculares do tipo quadrupolo-LP, nas quais a interacção $\text{C}(\text{CO}_2)\cdots\text{OH}$, bem como interações intermoleculares por pontes de hidrogénio $\text{O}(\text{CO}_2)\cdots\text{HO}$ podem ocorrer estabilizando o respectivo dímero correspondente. A existência de uma pequena banda correspondente à vibração do grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ evidenciada para ambas as amostras e com maior intensidade na amostra de biochar PG pode indiciar a presença de grupos funcionais COOH que promovem uma elevada estabilização do dímero $\text{CO}_2\text{-COOH}$ por interações intermoleculares quadrupolo-LP e por pontes de hidrogénio, tal como na situação anterior. Note-se que, estas bandas não podem corresponder a moléculas de água ou de CO_2 , visto que

procedeu-se à prévia eliminação destes contaminantes da atmosfera envolvente das amostras durante as respectivas aquisições de espectros de FTIR-Transmissão. Assim, atendendo ainda ao facto de a amostra de biochar PG evidenciar absorvências superiores nos espectros de FTIR-Transmissão, uma quantidade mais elevada de grupos hidroxilo neste material poderia fornecer uma justificação química para a sua superior capacidade de adsorção de CO₂ [86], [89], [90].

4.1.3 Efeito de aditivos fertilizantes no desempenho de dois tipos de biochar

4.1.3.1 *Determinação das Isotérmicas de Adsorção de CO₂: Biochar PG vs Biochar PG Aditivado*

Do mesmo modo que, realizado para o caso das amostras de biochar PG e de biochar FL não aditivadas, procedeu-se à determinação das isotérmicas de adsorção de amostras de biochar PG aditivadas e de biochar FL aditivadas com KNO₃, NH₄NO₃ ou Ureia.

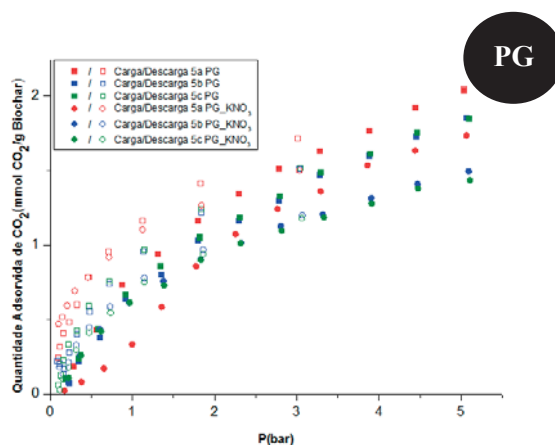
De modo análogo às amostras de biochar não aditivadas verifica-se que as amostras de biochar PG aditivadas adsorvem uma menor quantidade de CO₂ comparativamente à amostra de biochar PG não aditivada evidenciando, no entanto, uma superior capacidade de retenção do CO₂ capturado. Por outro lado verifica-se ainda que à semelhança das amostras de biochar não aditivadas, o material de biochar PG aditivado com KNO₃, NH₄NO₃ ou Ureia exibe sempre uma capacidade de adsorção de CO₂ superior à das respectivas amostras de biochar FL aditivado com KNO₃, NH₄NO₃ ou Ureia.

Assim, de acordo com os resultados obtidos e indicados na **Figura 4-15 (A)**, verifica-se que, para os três ciclos realizados para a amostra de biochar PG aditivada com KNO₃ a absorção máxima de CO₂ corresponde às quantidades de CO₂ adsorvidas de 1,73645 mmolCO₂/g de biochar PG:KNO₃, 1,49519 mmolCO₂/g de biochar PG_KNO₃ e 1,43486 mmolCO₂/g de biochar PG_KNO₃ para as respectivas pressões de saturação de 5,066 bar, 5,092 bar e 5,107 bar. Estes resultados foram obtidos para uma massa seca de amostra de 0,0944 g de biochar PG_KNO₃.

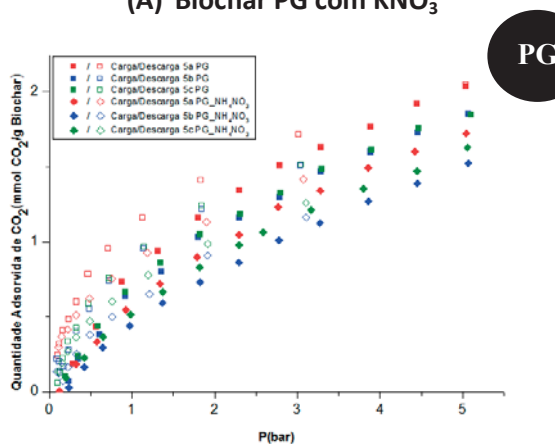
Do mesmo modo, de acordo com os resultados obtidos e indicados na **Figura 4-15 (B)**, verifica-se que, para os três ciclos realizados para a amostra de biochar PG aditivada com NH₄NO₃ a absorção máxima de CO₂ corresponde às quantidades de CO₂ adsorvidas de 1,5231 mmolCO₂/g de biochar PG_NH₄NO₃, 1,5235 mmolCO₂/g de biochar PG_NH₄NO₃ e 1,62624 mmolCO₂/g de biochar PG_NH₄NO₃ para as respectivas pressões de saturação de 5,041 bar, 5,066 bar e 5,056 bar. Estes resultados foram obtidos para uma massa seca de amostra de 0,0952 g de biochar PG_NH₄NO₃.

Da mesma forma, de acordo com os resultados obtidos e indicados na **Figura 4-15 (C)**, verifica-se que, para os três ciclos realizados para a amostra de biochar PG aditivada com KNO_3 a absorção máxima de CO_2 corresponde às quantidades de CO_2 adsorvidas de 1,21474 mmol CO_2 /g de biochar PG_Ureia, 1,05856 mmol CO_2 /g de biochar PG_Ureia e 1,171 mmol CO_2 /g de biochar PG_Ureia para as respectivas pressões de saturação de 5,031 bar, 5,087 bar e 5,288 bar. Estes resultados foram obtidos para uma massa seca de amostra de 0,1055 g de biochar PG_Ureia.

Note-se que, a redução da quantidade de CO_2 adsorvida entre os três ciclos realizados manifesta um comportamento de saturação parcial das amostras que permite concluir que, apesar das diferenças ambas as amostras de biochar PG aditivadas e de biochar FL aditivadas têm capacidade de sequestro de CO_2 . Também é observado que as amostras apresentam uma isotérmica de adsorção de tipo I com histerese de tipo H1 tal como acontecia nas amostras não de biochar aditivadas.



(A) Biochar PG com KNO_3



(B) Biochar PG com NH_4NO_3

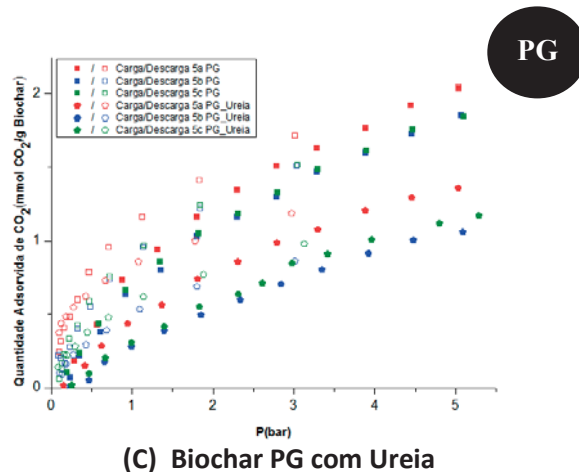


Figura 4-15 Isotérmicas de Adsorção de CO_2 de uma amostra de Biochar de Pinho Gaseificado, Biochar PG vs Isotérmicas de Adsorção de CO_2 amostras de Biochar de Pinho Gaseificado aditivado com: (A) KNO_3 , Biochar PG_ KNO_3 ; (B) NH_4NO_3 , Biochar PG_ NH_4NO_3 ; (C) Ureia, Biochar PG_Ureia.

4.1.3.2 Determinação das Isotérmicas de Adsorção de CO_2 : Biochar FL vs Biochar FL Aditivado

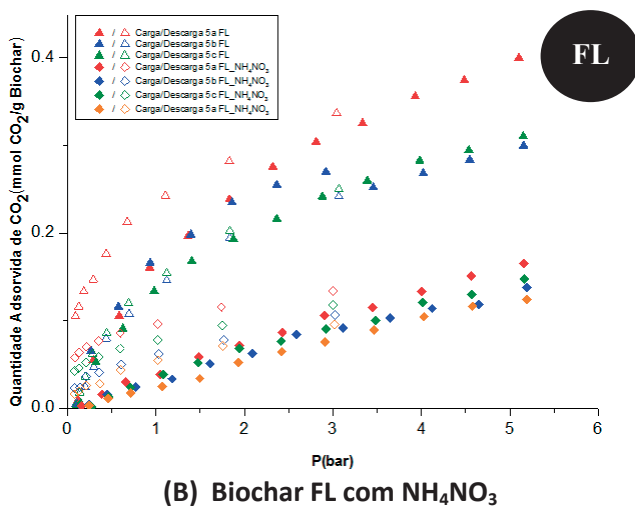
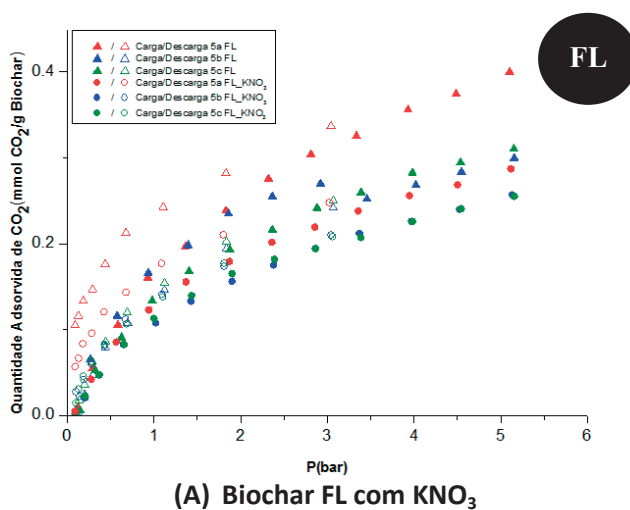
Do modo análogo à situação anterior, da análise dos resultados obtidos e indicados na **Figura 4-16 (A)** para a amostra de biochar FL aditivada com KNO_3 verifica-se que, para os três ciclos realizados para esta amostra a absorção máxima de CO_2 corresponde às quantidades de CO_2 adsorvidas de 0,26773 mmol CO_2 /g de biochar FL_ KNO_3 , 0,2568 mmol CO_2 /g de biochar FL_ KNO_3 e 0,25513 mmol CO_2 /g de biochar FL_ KNO_3 para as respectivas pressões de saturação de 5,117 bar, 5,132 bar e 5,157 bar. Estes resultados foram obtidos para uma massa seca de amostra de 0,4190 g de biochar FL.

Do mesmo modo, de acordo com os resultados obtidos e indicados na **Figura 4-16 (B)**, verifica-se que, para os quatro ciclos realizados para a amostra de biochar FL aditivada com NH_4NO_3 a absorção máxima de CO_2 corresponde às quantidades de CO_2 adsorvidas de 0,12575 mmol CO_2 /g de biochar FL_ NH_4NO_3 , 0,13753 mmol CO_2 /g de biochar FL_ NH_4NO_3 , 0,12757 mmol CO_2 /g de biochar FL_ NH_4NO_3 e 0,12367 mmol CO_2 /g de biochar FL_ NH_4NO_3 para as respectivas pressões de saturação de 5,157 bar, 5,192 bar, 5,162 bar e 5,192 bar. Estes resultados foram obtidos para uma massa seca de amostra de 0,4640 g de biochar FL_ NH_4NO_3 .

De modo similar, de acordo com os resultados obtidos e indicados na **Figura 4-16 (C)**, verifica-se que, para os três ciclos realizados para a amostra de biochar PG aditivada com KNO_3 a absorção máxima de CO_2 corresponde às quantidades de CO_2 adsorvidas de 0,19251 mmol CO_2 /g de biochar FL_Ureia, 0,16344 mmol CO_2 /g de biochar FL_Ureia e 0,14954 mmol CO_2 /g de biochar FL_Ureia para as respectivas pressões de saturação de 5,177 bar, 5,122

bar e 5,142 bar. Estes resultados foram obtidos para uma massa seca de amostra de 0,4154 g de biochar PG_Ureia.

É de notar novamente que, a redução da quantidade de CO_2 adsorvida entre os três ciclos realizados manifesta um comportamento de saturação parcial das amostras que permite concluir que apesar das diferenças ambas as amostras de biochar PG e de biochar FL têm capacidade de sequestro de CO_2 . Também é observado que as amostras apresentam uma isotérmica de adsorção de tipo I com histerese de tipo H1.



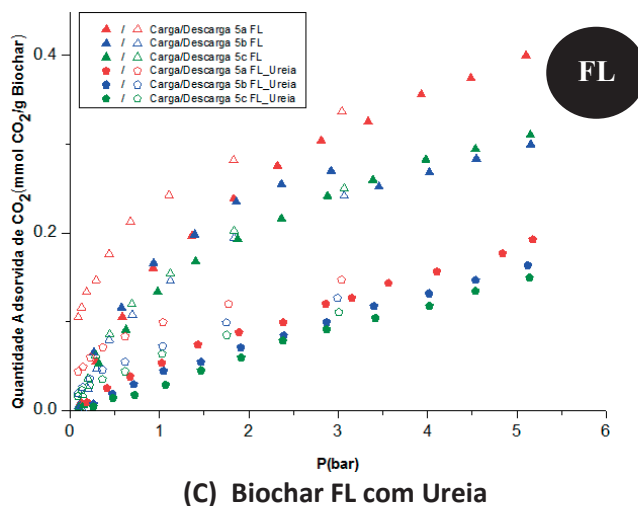


Figura 4-16 Isotérmicas de Adsorção de CO_2 de uma amostra de Biochar de Lama de Águas Residuais, Biochar FL vs Isotérmicas de Adsorção de CO_2 uma amostra de Biochar de Lama de Águas Residuais aditivado com: (A) KNO_3 , Biochar FL_ KNO_3 ; (B) NH_4NO_3 , Biochar FL_ NH_4NO_3 ; (C) Ureia, Biochar FL_ Ureia.

Para interpretar os resultados obtidos e indicados nas **Figura 4-15** e **Figura 4-16**, procedeu-se à utilização de diversas técnicas analíticas, tais como, Espectrometria de Difracção Laser (LDS), Difractometria de Raios-X (XRD), Fluorescência de Raios-X e Espectroscopia Vibracional de FTIR-ATR, FTIR-Transmissão e Raman. Nas subsecções seguintes encontra-se a discussão dos resultados obtidos para as amostras de biochar PG aditivadas e de biochar FL aditivadas pelas técnicas analíticas acima indicadas.

No entanto, existem indicações de que os aditivos utilizados possam ter comportamentos distintos de acordo com os respectivos materiais de suporte. Os grupos NH_2 e NH_4^+ tendem a favorecer a adsorção de CO_2 por interações intermoleculares de quadrupolo-LP e por pontes de hidrogénio, enquanto que o grupo NO_3^- só pode favorecer a adsorção de CO_2 por interações intermoleculares de quadrupolo-LP [89], [94], [98], [99].

4.1.3.3 Caracterização de Amostras de Biochar por SEM: Biochar PG vs Biochar PG aditivado

Atendendo aos resultados experimentais obtidos para as isotérmicas de adsorção de amostras de biochar PG e de biochar FL aditivadas com substâncias de uso comum em fertilizantes procedeu-se à interpretação dos mesmos com base em algumas das técnicas analíticas utilizadas na caracterização interpretativa de amostras de biochar PG e de biochar FL não aditivadas. Deste modo, através da aplicação da técnica analítica de Microscopia Electrónica de Varrimento ou SEM foi possível obter informação acerca da natureza morfológica das amostras de biochar PG e de biochar FL aditivadas. Os diferentes aditivos

utilizados remetem para Nitrato de Potássio (KNO_3), Nitrato de Amônio (NH_4NO_3) e Ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). Os resultados obtidos da aplicação da técnica analítica de SEM para as amostras de biochar PG aditivadas encontram-se indicados na **Figura 4-17**.

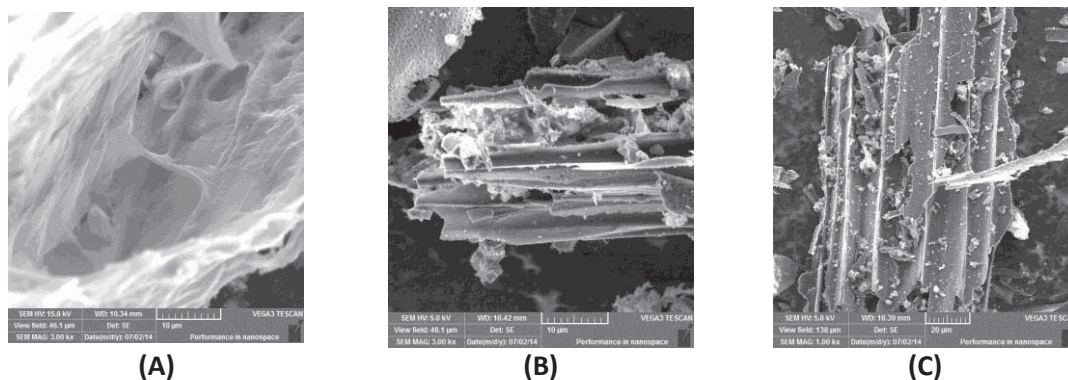


Figura 4-17 Microfotografias de SEM de amostra de Biochar de Pinho Gaseificado original aditivado com: (A) KNO_3 , Biochar PG_ KNO_3 : Ampliação de 3000x; (B) NH_4NO_3 , Biochar PG_ NH_4NO_3 : Ampliação de 3000x; (C) Ureia, Biochar PG_Ureia: Ampliação de 1000x.

Assim, efectuando a análise da **Figura 4-17** verifica-se que, a estrutura morfológica das amostras de biochar PG aditivadas não revela profundas modificações comparativamente à morfologia demonstrada pela amostra de biochar PG não aditivada. Do mesmo modo, a estrutura mesoporosa da matriz de biochar PG na presença de um aditivo não revela alterações significativas relativamente à correspondente amostra não aditivada. De acordo com a **Figura 4-17** (A), pode verificar-se que, a amostra de biochar PG aditivada com Nitrato de Potássio (KNO_3) exhibe uma estrutura morfológica em forma de lasca aberta na qual é possível identificar dois poros adjacentes com um diâmetro aproximado de 10 a 15 μm suportados por uma cavidade porosa de maior dimensão correspondendo a um diâmetro aproximado de 50 μm . De modo análogo, a **Figura 4-17** (B) exhibe a estrutura morfológica típica da amostra de biochar PG aditivada com Nitrato de Amônio (NH_4NO_3) na qual é possível observar a presença de filamentos orientados de material carbonáceo com um elevado nível de ordenação e de orientação espacial. Estes filamentos em forma de lasca apresentam um comprimento de cerca de 45 a 50 μm e uma largura que varia entre 2 a 5 μm . Seguindo o mesmo tipo de raciocínio a análise da **Figura 4-17** (C) permite constatar que, a presença do aditivo de Ureia numa matriz de biochar PG não provoca uma modificação significativa da estrutura morfológica do material comparativamente à amostra de biochar PG não aditivada à semelhança do que foi observado para outras amostras aditivadas deste tipo de biochar. Assim, a amostra de biochar PG aditivada com Ureia evidencia uma estrutura em forma de lasca composta de diversos canais abertos adjacentes entre si possuindo um comprimento aproximado de cerca de 140 μm e uma largura aproximada de 10 a 12 μm por canal.

Apesar das ligeiras diferenças observadas nas microfotografias de SEM das amostras de biochar PG aditivadas no que respeita à dimensão dos poros e canais das mesmas não parece existir evidência morfológica significativa que permitisse justificar a redução da capacidade de adsorção de CO_2 destas amostras comparativamente à amostra de biochar PG não aditivada. No entanto, a existência de canais abertos e de mesoporos na estrutura de todas as amostras de biochar PG (não aditivada e aditivadas) conduz a uma superior superfície exposta do material para contactar com o CO_2 gasoso a adsorver. Assim, a interpretação da informação coligida para a totalidade das amostras de biochar PG permite afirmar que, existe alguma evidência experimental que mostra uma enorme importância da razão superfície/volume das partículas de biochar PG para explicar as quantidades superiores de CO_2 adsorvido comparativamente a amostras de biochar FL.

4.1.3.4 Caracterização de Amostras de Biochar por SEM: Biochar FL vs Biochar FL aditivado

De forma a verificar se a estrutura morfológica de amostras de biochar FL aditivadas exibía alterações significativas das suas partículas que pudesse indiciar a modificação do seu comportamento perante a realização de experiências de adsorção de CO_2 gasoso procedeu-se à aquisição de imagens de SEM para compreender a natureza da forma e tamanho das partículas de amostras de biochar FL aditivadas que pudesse conduzir à elucidação dos fenómenos físicos e químicos subjacentes à capacidade de adsorção de CO_2 pelas mesmas. Assim, na **Figura 4-18** encontram-se indicadas as microfotografias de SEM adquiridas para amostras de biochar FL aditivadas com substâncias normalmente utilizadas na formulação de fertilizantes.

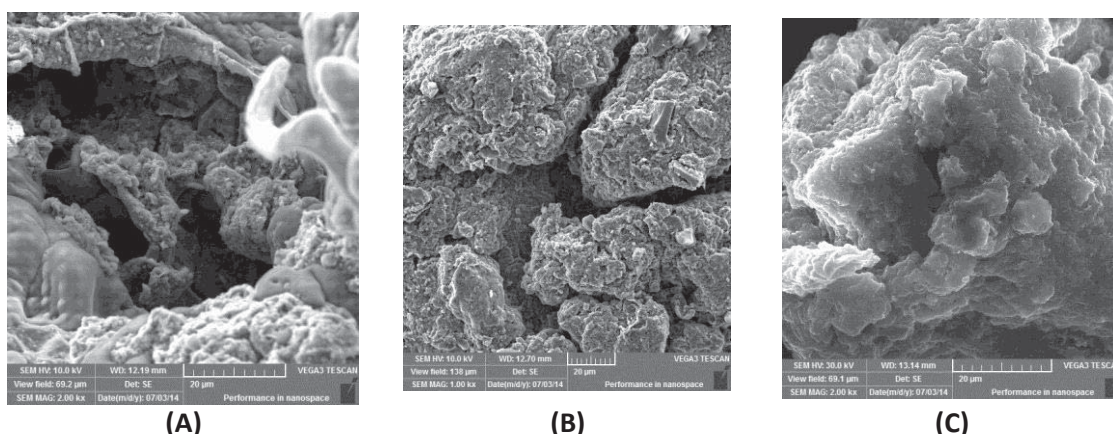


Figura 4-18 Microfotografias de SEM de amostra de Biochar de Lama de Águas Residuais original aditivado com: (A) KNO_3 , Biochar FL_ KNO_3 : Ampliação de 2000x; (B) NH_4NO_3 , Biochar FL_ NH_4NO_3 : Ampliação de 2000x; (C) Ureia, Biochar FL_Ureia: Ampliação de 2000x.

Pela análise da **Figura 4-18 (A)** observa-se que a estrutura morfológica de uma amostra de biochar FL aditivada com Nitrato de Potássio (KNO_3) mostra a presença de mesoporos com um diâmetro aproximado de 10 a 15 μm compreendidos em cavidades de médio-relevo com um diâmetro aproximado de cerca de 60 μm . Esta estrutura apresenta uma reduzida ordenação e orientação espacial compondo-se de uma superfície rugosa razoavelmente fechada quando comparada à correspondente amostra de biochar PG aditivada com KNO_3 . Do mesmo modo, a análise da **Figura 4-18 (B)** permite constatar que, a amostra de biochar FL aditivada com Nitrato de Amónio revela uma estrutura morfológica muito semelhante à correspondente morfologia da amostra de biochar FL não aditivada. Assim, é possível observar a existência de pequenas cavidades desordenadas com um diâmetro aproximado de 20 a 30 μm que podem comportar-se como mesoporos para captura de CO_2 por adsorção. No entanto, é possível constatar que estas cavidades relativamente profundas apresentam uma abertura de poro consideravelmente pequena quando comparada à correspondente amostra de biochar PG aditivado com NH_4NO_3 , pelo que, este parece ser um factor determinante da fraca capacidade de adsorção de CO_2 desta amostra de biochar FL aditivada com NH_4NO_3 . De uma forma similar, a análise da **Figura 4-18 (C)** permite verificar que, a amostra de biochar FL aditivada com Ureia não exhibe grande porosidade, pelo que, a interpretação da correspondente microfotografia de SEM permite confirmar a reduzida área de superfície exposta para a promoção do fenómeno de adsorção de CO_2 desta amostra que parece constituir a principal justificação para o baixo desempenho do respectivo material.

Para além disto, é possível observar que, a forma das partículas de todas as amostras de biochar FL aditivadas não revela modificações estruturais significativas cuja interpretação indiciaria uma diferença apreciável do seu comportamento face a experiências de adsorção de CO_2 . Este facto mostra que, a presença de um aditivo em amostras de biochar FL não conduz a modificações drásticas da sua estrutura que permitam justificar as diferenças observadas entre amostras não aditivadas e amostras aditivadas de biochar FL.

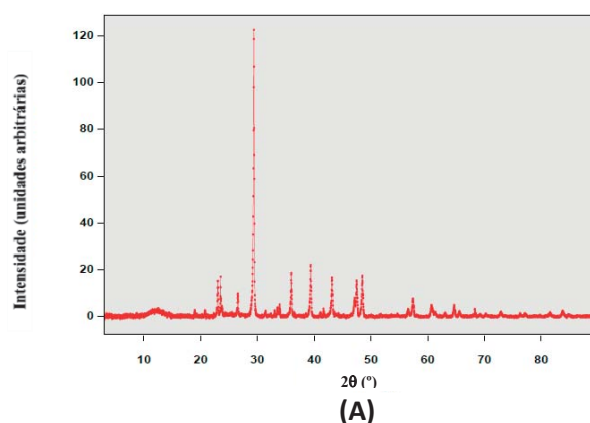
Em suma, estabelecendo uma comparação entre as amostras de biochar PG aditivadas e as amostras de biochar FL aditivadas a interpretação dos resultados de microfotografias de SEM permite afirmar que, a presença de um aditivo fertilizante de KNO_3 , NH_4NO_3 ou Ureia não traduz uma alteração significativa da matriz de biochar correspondente que justifique inequivocamente as diferenças observadas na sua capacidade de adsorção de CO_2 , bem como, que a razão entre a superfície livre de material exposto e o correspondente volume de partícula parece constituir um parâmetro fundamental na justificação dos diferentes comportamentos observados face à capacidade de adsorção dos respectivos materiais.

Na sequência da interpretação dos resultados obtidos no que respeita à justificação das diferenças observadas na capacidade de adsorção de CO_2 por amostras de biochar PG aditivadas e de biochar FL aditivadas dirigiu-se a investigação no sentido de compreender se existiriam

alterações de cristalinidade das referidas amostras. Para este efeito, realizou-se um estudo de Difractometria de Raios-X, que permitisse elucidar este efeito na justificação dos respectivos resultados experimentais de adsorção de CO₂ pelas amostras correspondentes. Assim, os resultados da aplicação da técnica analítica de XRD a amostras de biochar PG aditivadas e de biochar FL aditivadas encontram-se abordados na subsecção seguinte.

4.1.3.5 Caracterização de Amostras de Biochar por XRD: Biochar PG vs Biochar PG aditivado

Do decurso da caracterização interpretativa das amostras de biochar PG aditivadas e das amostras de biochar FL aditivadas orientou-se a investigação da estrutura do material que compõe as mesmas pela análise da sua cristalinidade segundo a aplicação da técnica analítica de Difractação de Raios-X de pó, ou XRD. Assim, na **Figura 4-19** e na **Figura 4-20** encontram-se apresentados os difractogramas de Raio-X de pó de amostras de biochar PG aditivadas e de amostras de biochar FL aditivadas. Através da comparação dos resultados indicados na **Figura 4-19** para amostras de biochar PG aditivadas e dos difractogramas de XRD da amostra de PG não aditivada (**Figura 4-6 (A)**) é possível verificar que, apenas a amostra de biochar PG aditivada com Nitrato de Amónio, NH₄NO₃ evidencia uma clara perda de cristalinidade relativamente ao material de suporte não aditivado, sendo que, as amostras de biochar PG aditivadas com Nitrato de Potássio, KNO₃ ou com Ureia mostram padrões de cristalinidade idênticos aos da amostra de biochar PG não aditivada. Estas duas últimas amostras aditivadas evidenciam ainda picos de intensidade superior à observada para a amostra de PG não aditivada.



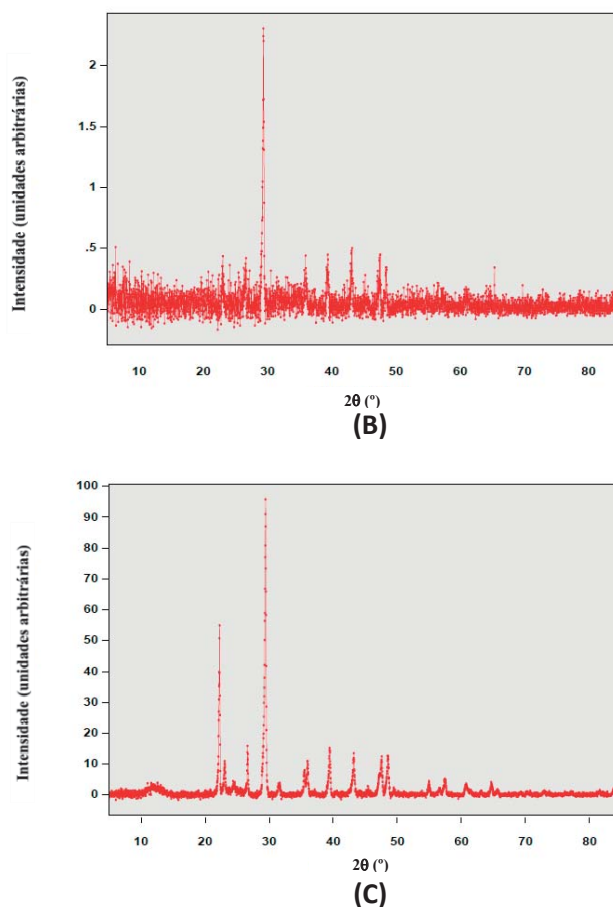


Figura 4-19 Difractograma de Raios-X de Pó de uma amostra de Biochar de Pinho Gaseificado original aditivado com: (A) KNO_3 , Biochar_PG_ KNO_3 ; (B) NH_4NO_3 , Biochar_PG_ NH_4NO_3 ; (C) Ureia, Biochar_PG_Ureia, antes do ensaio de adsorção de CO_2 .

Assim, na **Figura 4-19** (A) encontra-se o difractograma de XRD de uma amostra de biochar PG aditivada com Nitrato de Potássio, KNO_3 , mostrando um padrão cristalográfico composto por nove picos correspondentes aos ângulos de difracção de: $\theta_1 = 11,519^\circ$, $\theta_2 = 11,764^\circ$, $\theta_3 = 13,277^\circ$, $\theta_4 = 14,688^\circ$, $\theta_5 = 17,980^\circ$, $\theta_6 = 19,698^\circ$, $\theta_7 = 21,568^\circ$, $\theta_8 = 23,736^\circ$ e $\theta_9 = 24,247^\circ$ para as respectivas intensidades, isto é, o número de fótons difractados para cada ângulo de difracção θ , correspondentes a $I_1 = 15,296$, $I_2 = 17,064$, $I_3 = 9,905$, $I_4 = 122,610$, $I_5 = 18,673$, $I_6 = 22,161$, $I_7 = 16,723$, $I_8 = 15,505$, e $I_9 = 17,537$. Tal como foi efectuado para a amostra de biochar PG não aditivada, procedeu-se à determinação das distâncias entre os planos cristalográficos correspondentes aos picos detectados no difractograma de XRD da amostra de biochar PG aditivada com KNO_3 , pela aplicação da Lei de Bragg para o comprimento de onda da radiação electromagnética dos respectivos fótons X de $\lambda = 1,5478 \text{ \AA}$ da linha espectral $\text{K}\alpha$ dos átomos de Cobre (Cu) do alvo metálico que compõe o ânodo do gerador de Raios-X do equipamento utilizado. Assim, as respectivas distâncias entre planos cristalográficos determinadas para a referida amostra são as seguintes: $d_1(\theta_1) = 3,8605 \text{ \AA}$, $d_2(\theta_2) = 3,7811 \text{ \AA}$,

$d_3(\theta_3) = 3,3566 \text{ \AA}$, $d_4(\theta_4) = 3,0403 \text{ \AA}$, $d_5(\theta_5) = 2,4974 \text{ \AA}$, $d_6(\theta_6) = 2,2872 \text{ \AA}$, $d_7(\theta_7) = 2,0971 \text{ \AA}$, $d_8(\theta_8) = 1,9152 \text{ \AA}$ e $d_9(\theta_9) = 1,8772 \text{ \AA}$.

De modo análogo à situação anterior, na **Figura 4-19 (B)** encontra-se o respectivo difractograma de XRD de uma amostra de biochar PG aditivada com Nitrato de Amónio, NH_4NO_3 . Esta amostra exhibe um padrão cristalográfico composto por apenas um pico fora da zona na qual a razão sinal/ruído não permite formular conclusões fidedignas. Assim, este único pico considerado como válido corresponde a um ângulo de difracção de $\theta_1 = 14,676^\circ$ para a respectiva intensidade de $I_1 = 2,306$ correspondente a uma distâncias entre planos cristalográficos de: $d_1(\theta_1) = 3,0428 \text{ \AA}$.

De forma similar às anteriores pode mencionar-se que, na **Figura 4-19 (C)** encontra-se o respectivo difractograma de XRD de uma amostra de biochar PG aditivada com Ureia. O padrão cristalográfico obtido para esta amostra permite identificar dez picos cujos ângulos de difracção correspondem a: $\theta_1 = 11,128^\circ$, $\theta_2 = 11,527^\circ$, $\theta_3 = 13,306^\circ$, $\theta_4 = 14,717^\circ$, $\theta_5 = 17,774^\circ$, $\theta_6 = 17,999^\circ$, $\theta_7 = 19,716^\circ$, $\theta_8 = 21,597^\circ$, $\theta_9 = 23,785^\circ$ e $\theta_{10} = 24,245^\circ$ com intensidades de: $I_1 = 54,960$, $I_2 = 10,999$, $I_3 = 15,963$, $I_4 = 95,808$, $I_5 = 8,066$, $I_6 = 10,974$, $I_7 = 15,281$, $I_8 = 13,566$, $I_9 = 12,532$ e $I_{10} = 12,722$, respectivamente. As correspondentes distâncias entre planos cristalográficos determinadas pela aplicação da Lei de Bragg para a referida amostra são as seguintes: $d_1(\theta_1) = 3,9941 \text{ \AA}$, $d_2(\theta_2) = 3,8577 \text{ \AA}$, $d_3(\theta_3) = 3,3495 \text{ \AA}$, $d_4(\theta_4) = 3,0345 \text{ \AA}$, $d_5(\theta_5) = 2,5254 \text{ \AA}$, $d_6(\theta_6) = 2,4949 \text{ \AA}$, $d_7(\theta_7) = 2,2851 \text{ \AA}$, $d_8(\theta_8) = 2,0944 \text{ \AA}$, $d_9(\theta_9) = 1,9115 \text{ \AA}$ e $d_{10}(\theta_{10}) = 1,8773 \text{ \AA}$.

De acordo com a informação indicada nos difractogramas de Raios-X das amostras de biochar PG aditivadas pode concluir-se que, a alteração da cristalinidade do material pode ser devida à presença do aditivo, visto que, a amostra de biochar PG mostra uma cristalinidade inferior à das amostras de biochar PG aditivadas com KNO_3 ou Ureia. No entanto esta afirmação não justifica o comportamento observado para a amostra de biochar PG aditivadas com NH_4NO_3 . Este facto conduz à interpretação de que, devido à enorme heterogeneidade do material de biochar PG a cristalinidade do material pode variar consoante a amostra recolhida. No entanto, a totalidade das microfotografias de SEM das amostras de biochar PG aditivadas evidenciam uma elevada ordenação da superfície do respectivo material adsorvente. Assim, conclui-se que as diferenças observadas nos difractogramas de Raio-X das amostras de biochar PG aditivadas pode dever-se à influência de alguma possível diferença no modo de preparação das amostras para a técnica de XRD.

4.1.3.6 Caracterização de Amostras de Biochar por XRD: Biochar FL vs Biochar FL aditivado

Seguindo o mesmo raciocínio descrito na subsecção anterior procedeu-se ao estudo da cristalinidade das amostras de biochar FL aditivadas pela aplicação da técnica analítica XRD. Assim, na **Figura 4-20** (A), (B) e (C) encontram-se indicados os respectivos difractogramas de XRD obtidos para amostras de biochar FL aditivadas com Nitrato de Potássio, KNO_3 , Nitrato de Amónio, NH_4NO_3 e Ureia.

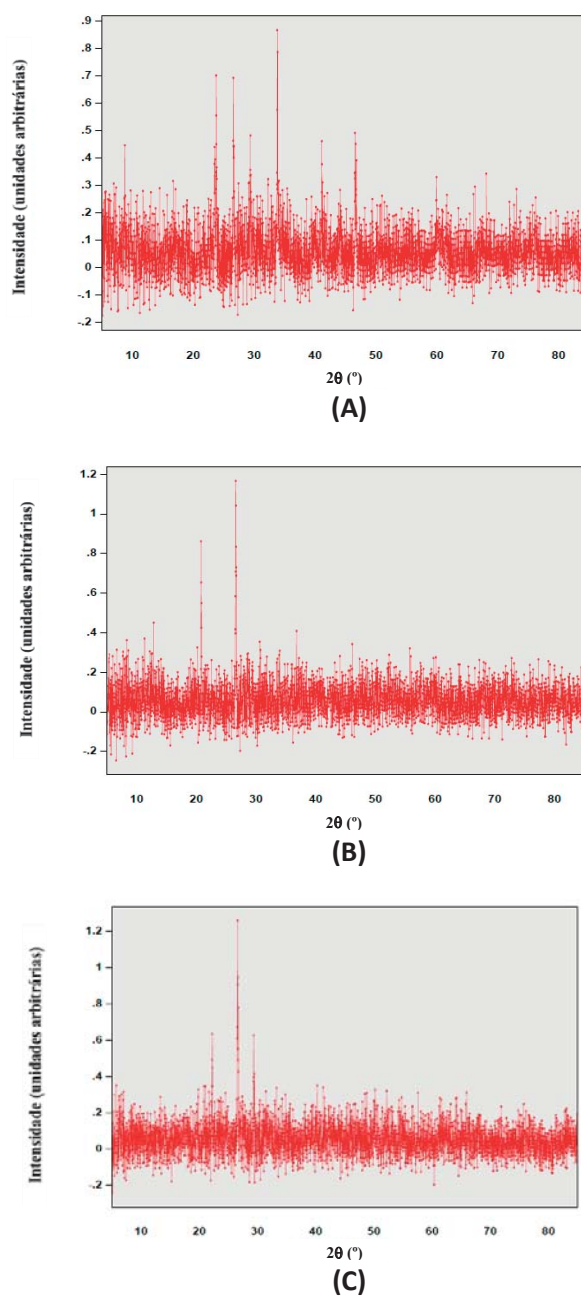


Figura 4-20 Difractograma de Difracção de Raios-X de Pó de uma amostra de Biochar de Lama de Águas Residuais original aditivado com: (A) KNO_3 , Biochar_FL_ KNO_3 ; (B) NH_4NO_3 , Biochar_FL_ NH_4NO_3 ; (C) Ureia, Biochar_FL_Ureia, antes do ensaio de adsorção de CO_2 .

Como pode ser verificado pela análise dos respectivos difractogramas de Raios-X nenhuma das amostras de biochar FL evidencia cristalinidade apreciável, pelo que, estas compõem-se de uma estrutura amorfa característica do material de suporte. Apesar de serem observados alguns picos que parecem indicar uma cristalinidade residual destas amostras a intensidade absoluta dos mesmos, associada à fraca qualidade dos respectivos difractogramas de Raios-X no que respeita à razão sinal/ruído conduz à interpretação de que as amostras de biochar FL aditivadas não exibem cristalinidade. Esta informação permite confirmar a existência de uma estrutura desordenada característica de um material amorfo de biochar FL como ilustrado pelos resultados dos estudos de SEM.

No capítulo seguinte desta tese são enunciadas as principais conclusões do trabalho realizado, bem como, das perspectivas futuras para o progresso da investigação em adsorção de CO₂ em biochar.

Capítulo V – Conclusões e Perspectivas Futuras

5 Conclusões

5.1 Comparação do desempenho de biochar na captura de CO₂

No decurso deste trabalho demonstrou-se a capacidade de adsorção de dióxido de carbono de dois tipos de biochar provenientes de fontes de biomassa distintas no sentido de avaliar a sua potencial utilização para a remoção deste gás da atmosfera terrestre contribuindo assim para a mitigação das alterações climáticas, bem como, para o aumento do teor de carbono em solos.

Os principais resultados obtidos da realização deste trabalho permitem afirmar que a diferente natureza dos dois tipos de biochar estudados contribui decisivamente para um comportamento distinto das mesmas no que diz respeito à sua capacidade de adsorção de CO₂. De facto, as amostras de biochar PG evidenciam uma capacidade de captura e sequestro de CO₂ muito elevadas em comparação com as amostras de biochar FL, sendo que, em ambos os casos, a adição de um fertilizante ao meio traduz-se num efeito de redução da capacidade de captura de CO₂ mas à simultânea intensificação da sua capacidade de sequestro deste gás de efeito de estufa.

Ao longo desta tese efectuou-se uma descrição detalhada da relação entre as diferentes capacidades de adsorção de CO₂ e as respectivas características morfológicas, físicas e químicas dos dois tipos de biochar diferentes analisados.

Em nosso entendimento este estudo da relação da natureza dos materiais com a sua respectiva capacidade de adsorção de CO₂ é fundamental para a compreensão do processo de adsorção e para o planeamento de novos materiais e biomateriais para Captura e Sequestro de CO₂ em unidades de CCS (*Carbon Capture and Storage*).

5.2 Perspectivas Futuras

Em trabalhos futuros pretende realizar-se estudos de degradação do biochar após um certo período de aplicação em solos. De acordo com a dinâmica química e microbiológica característica dos solos espera-se que seja possível a ocorrência de alterações significativas do meio no qual o biochar é inserido e que podem afectar a sua função ecológica a longo prazo. Assim, o estudo da evolução temporal da qualidade de diferentes tipos de biochar e a sua capacidade de adsorção de CO₂ dos mesmos deve constituir uma perspectiva futura à realização do presente trabalho.

Por outro lado, o conhecimento da cinética de adsorção de dióxido de carbono, bem como, a realização de estudos de captura de outros gases de efeito de estufa constituem tópicos fundamentais para a completa avaliação do potencial de aplicação de biochar como agente mitigador das alterações climáticas.

Para além disto, o estudo detalhado de possíveis alterações nas propriedades físicas e morfológicas de amostras de biochar após a de adsorção de CO₂, bem como, a realização de ensaios BET para a correcta determinação da área superficial e do volume de poros do material constituem ainda dois exemplos de trabalho futuro a realizar sobre o presente tema.

Referências

- [1] B. Metz, O. Davidson, H. d. Coninck, M. Loos e L. Meyer, "IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage," Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [2] D. W. Green e R. H. Perry, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Eighth Edition ed., New York: McGraw-Hill, 2008.
- [3] S. Angus, B. Armstrong e K. M. de Reuck, *International Thermodynamic Tables of the Fluid State - 3: Carbon Dioxide*, Oxford: Pergamon, 1976.
- [4] L. Glasser, "Equations of State and Phase Diagrams," *Journal of Chemical Education*, vol. 79(7), pp. 874-876, 2002.
- [5] S. Arrhenius, "On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground," *Philosophical Magazine and Journal of Science*, pp. 236-275, Abril 1896.
- [6] J. C. Rocha, A. H. Rosa e A. A. Cardoso, *Introdução à Química Ambiental*, Porto Alegre: Bookman, 2004.
- [7] J. E. Lovelock, "Gaia as seen through the Atmosphere," *Atmospheric Environment Pergamon Press*, vol. 6, pp. 579-580, 1972.
- [8] J. E. Lovelock e L. Margulis, "Atmospheric homeostasis by and for the biosphere: the gaia hypothesis," *Tellus Series A*, Vols. %1 de %226(1-2), pp. 2-10, 1974.
- [9] J. Lovelock, *Gaia. A new look at life on Earth*, Oxford: Oxford University Press, 2000.
- [10] T. Lenton, *Gaia Hypothesis*, Centre for Ecology and Hydrology, Edinburgh, UK: Elsevier Science Ltd., 2003.
- [11] T. M. Lenton, "Gaia and natural selection," *Nature*, vol. 394, pp. 439-447, 30 July 1998.
- [12] A. Free e N. H. Barton, "Do evolution and ecology need the Gaia hypothesis," *Trends in Ecology and Evolution*, vol. 22(11), pp. 611-619, 2007.
- [13] C. Serra, *Da Problemática Ambiental à Mudança Rumo a um Mundo Melhor*, Maputo: Escolar Editora, 2012.
- [14] M. E. Q. Pilson, "Changing pH in the Surface Ocean," *Oceanography*, Vols. %1 de %227-1, pp. 120-125, March 2014.
- [15] S. Chu, "Carbon Capture and Sequestration," *Science*, vol. 325, p. 1599, 25 September 2009.

- [16] D. W. Keith, "Why Capture CO₂ from the Atmosphere?," *Science*, vol. 325, pp. 1654-1655, 25 September 2009.
- [17] G. H. Rau e K. Caldeira, "Coal's Future: Clearing the Air," *Science*, vol. 316, pp. ???-???, 4 May 2007.
- [18] D. E. Schrag, "Storage of Carbon Dioxide in Offshore Sediments," *Science*, vol. 325, pp. 1658-1659, 25 September 2009.
- [19] F. M. e O. Jr., "Onshore Geologic Storage of CO₂," *Science*, vol. 325, pp. 1656-1658, 25 September 2009.
- [20] H. J. Smith, J. Fahrenkamp-Uppenbrink e R. Coontz, "Clearing the Air," *Science*, vol. 325, pp. 1641-1645, 25 September 2009.
- [21] R. S. Haszeldine, "Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be?," *Science*, vol. 325, pp. 1647-1651, 25 September 2009.
- [22] C.-H. Yu, C.-H. Huang e C.-S. Tan, "A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption," *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 12, pp. 745-769, 2012.
- [23] M. Aresta e A. Dibenedetto, "Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges," *Dalton Transactions*, pp. 2975-2992, 2007.
- [24] D. J. Darensbourg, "Making Plastics from Carbon Dioxide: Salen Metal Complexes as Catalysts for the Production of Polycarbonates from Epoxides and CO₂," *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 2388-2410, 2007.
- [25] C. M. Byrne, S. D. Allen, E. B. Lobkovsky e G. W. Coates, "Alternating Copolymerization of Limonene Oxide and Carbon Dioxide," *Journal of American Chemical Society*, vol. 126, pp. 11404-11405, 2004.
- [26] C. T. Cohen, T. Chu e G. W. Coates, "Cobalt Catalysts for the Alternating Copolymerization of Propylene Oxide and Carbon Dioxide: Combining High Activity and Selectivity," *Journal of American Chemical Society*, vol. 127, pp. 10869-10878, 2005.
- [27] D. J. Darensbourg, W.-C. Chung, K. Wang e H.-C. Zhou, "Sequestering CO₂ for Short-Term Storage in MOFs: Copolymer Synthesis with Oxiranes," *American Chemical Society Catalysis*, vol. 4, pp. 1511-1515, 2014.
- [28] E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum e J. M. Smieja, "Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, pp. 89-99, 2009.
- [29] S. N. Riduan, Y. Zhang e J. Y. Ying, "Conversion of Carbon Dioxide into Methanol with Silanes over N-Heterocyclic Carbene Catalysts," *Angewandte Chemie International*

- Edition*, vol. 48, pp. 3322-3325, 2009.
- [30] T. Matsuo e H. Kawaguchi, "From Carbon Dioxide to Methane: Homogeneous Reduction of Carbon Dioxide with Hydrosilanes Catalyzed by Zirconium-Borane Complexes," *Journal of American Chemical Society*, vol. 128, pp. 12362-12363, 2006.
- [31] R. Tanaka, M. Yamashita e K. Nozaki, "Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide Using Ir(III)-Pincer Complexes," *Journal of American Chemical Society*, vol. 131, pp. 14168-14169, 2009.
- [32] C. Federsel, R. Jackstell e M. Beller, "State-of-the-Art Catalysts for hydrogenation of Carbon Dioxide," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pp. 6254-6257, 2010.
- [33] W. Wang, S. Wang, X. Ma e J. Gong, "Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide," *Chemical Society Reviews*, vol. 40, pp. 3703-3727, 2011.
- [34] Y. Kayaki, Y. Shimokawatoko e T. Ikariya, "Amphiphilic Resin-Supported Ruthenium(II) Complexes as Recyclable Catalysts for the Hydrogenation of Supercritical Carbon Dioxide," *Advanced Synthesis & Catalysis*, vol. 345, pp. 175-179, 2003.
- [35] S. Schreiner, J. Y. Yu e L. Vaska, "Reversible Homogeneous Catalysis of Carbon Dioxide Hydrogenation/Reduction at Room Temperature and Low Pressures," *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, pp. 602-603, 1988.
- [36] P. G. Jessop, F. Joó e C.-C. Tai, "Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 248, pp. 2425-2442, 2004.
- [37] K. Tanaka, "Reduction of CO₂ Directed toward Carbon-Carbon Bond Formation," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 71, pp. 17-29, 1998.
- [38] K. Huang, C.-L. Sun e Z.-J. Shi, "Transition-metal-catalyzed C-C bond formation through the fixation of carbon dioxide," *Chemical Society Review*, vol. 40, pp. 2435-2452, 2011.
- [39] T. Fujihara, T. Xu, K. Semba, J. Terao e Y. Tsuji, "Copper-Catalyzed Hydrocarboxylation of Alkynes Using Carbon Dioxide and Hydrosilanes," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, pp. 523-527, 2011.
- [40] A. Correa e R. Martín, "Metal-Catalyzed Carboxylation of Organometallic Reagents with Carbon Dioxide," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, pp. 6201-6204, 2009.
- [41] L. Zhang, J. Cheng, T. Ohishi e Z. Hou, "Copper-Catalyzed Direct Carboxylation of C-H Bonds with Carbon Dioxide," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pp. 8670-8673, 2010.

- [42] W.-Z. Zhang, W.-J. Li, X. Zhang, H. Zhou e X.-B. Lu, "Cu(I)-Catalyzed Carboxylative Coupling of Terminal Alkynes, Allylic Chlorides, and CO₂," *Organic Letters*, vol. 12(21), pp. 4748-4751, 2010.
- [43] M. D. Otero, B. Batanero e F. Barba, "CO₂ anion-radical in organic carboxylations," *Tetrahedron Letters*, vol. 47, pp. 2171-2173, 2006.
- [44] A. Correa e R. Martín, "Palladium-Catalyzed Direct Carboxylation of Aryl Bromides with Carbon Dioxide," *Journal of American Chemical Society*, vol. 131, pp. 15974-15975, 2009.
- [45] I. I. F. Boogaerts e S. P. Nolan, "Carboxylation of C-H Bonds Using N-Heterocyclic Carbene Gold(I) Complexes," *Journal of American Chemical Society*, vol. 132, pp. 8858-8859, 2010.
- [46] T. Ohishi, M. Nishiura e Z. Hou, "Carboxylation of Organoboronic Esters Catalyzed by N-Heterocyclic Carbene Copper(I) Complexes," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, pp. 5792-5795, 2008.
- [47] T. Sakakura e K. Kohno, "The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide," *Chemical Communications*, pp. 1312-1330, 2009.
- [48] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya e R. Noyori, "Catalytic Production of Dimethylformamide from Supercritical Carbon Dioxide," *Journal of American Chemical Society*, vol. 116, pp. 8851-8852, 1994.
- [49] P. Munshi, D. J. Heldebrant, E. P. McKoon, P. A. Kelly, C.-C. Tai e P. G. Jessop, "Formanilide and carbanilide from aniline and carbon dioxide," *Tetrahedron Letters*, vol. 44, pp. 2725-2727, 2003.
- [50] C. Federsel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerjahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurenczy e M. Beller, "A Well-Defined Iron Catalyst for the Reduction of Bicarbonates and Carbon Dioxide to Formates, and Formamides," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pp. 9777-9780, 2010.
- [51] C. Lescot, D. U. Nielsen, I. S. Makarov, A. T. Lindhardt, K. Daasbjerg e T. Skrydstrup, "Efficient Fluoride-Catalyzed Conversion of CO₂ to CO at Room Temperature," *Journal of American Chemical Society*, vol. 136, pp. 6142-6147, 2014.
- [52] A. T. Najafabadi, "CO₂ chemical conversion to useful products: An engineering insight to the latest advances toward sustainability," *International Journal of Energy Research*, vol. 37, pp. 485-499, 2013.
- [53] T. Sakakura, J.-C. Choi e H. Yasuda, "Transformation of Carbon Dioxide," *Chemical Reviews*, vol. 107(6), pp. 2365-2387, 2007.
- [54] K. M. K. Yu, I. Curcic, J. Gabriel e S. C. E. Tsang, "Recent Advances in CO₂ Capture and Utilization," *ChemSusChem*, vol. 1, pp. 893-899, 2008.

- [55] C. D. N. Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine e T. Cantat, "A Diagonal Approach to Chemical Recycling of Carbon Dioxide: Organocatalytic Transformation for the Reductive Functionalization of CO₂," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, pp. 187-190, 2012.
- [56] I. Omae, "Aspects of carbon dioxide utilization," *Catalysis Today*, vol. 115, pp. 33-52, 2006.
- [57] M. Shieh, Y.-Y. Chu, L.-F. Jang e C.-H. Ho, "CO and CO₂ Fixation by Se-Ru-CO Hydride Clusters," *Inorganic Chemistry*, vol. 53, pp. 4284-4286, 2014.
- [58] Y.-M. Shen, W.-L. Duan e M. Shi, "Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Binaphthyl-diamino Zn, Cu, and Co Salen-Type Complexes," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 68, pp. 1559-1562, 2003.
- [59] J. E. Chateaneuf, J. Zhang, J. Foote, J. Brink e M. W. Perkovic, "Photochemical fixation of supercritical carbon dioxide: the production of a carboxylic acid from a polyaromatic hydrocarbon," *Advances in Environmental Research*, vol. 6, pp. 487-493, 2002.
- [60] F. Liu, M. B. Abrams, R. T. Baker e W. Tumas, "Phase-separable catalysis using room temperature ionic liquids and supercritical carbon dioxide," *Chemical Communications*, pp. 433-434, 2001.
- [61] L. Wang, X. Jin, P. Li e J. Zhang, "Hydroxyl-functionalized Ionic Liquid Promoted CO₂ Fixation According to Electrostatic Attraction and Hydrogen Bonding Interaction," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, pp. 8426-8435, 2014.
- [62] J. L. Figueiredo e F. R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- [63] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom, M. O'Keefe, M. P. Suh e J. Reedijk, "Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines," *CrystEngComm*, vol. 14, pp. 3001-3004, 2012.
- [64] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom, M. O'Keefe, M. P. Suh e J. Reedijk, "Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)," *Pure Applied Chemistry*, vol. 85(8), pp. 1715-1724, 2013.
- [65] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe e O. M. Yaghi, "Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units," *Journal of American Chemical Society*, vol. 127, pp. 1504-1518, 2005.
- [66] M. O'Keefe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden e O. M. Yaghi, "The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for Crystal Nets," *Accounts of Chemical Research*, vol. 41(12), pp. 1782-1789, 2008.

- [67] J. L. C. Rowsell, E. C. Spencer, J. Eckert, J. A. K. Howard e O. M. Yaghi, "Gas Adsorption Sites in a Large-Pore Metal-Organic Framework," *Science*, pp. 1350-1353, 26 August 2005.
- [68] H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O'Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart e O. M. Yaghi, "Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks," *Science*, vol. 336, pp. 1018-1023, 25 May 2012.
- [69] M. Schroder, *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
- [70] E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Brown e J. R. Long, "Hydrocarbon Separations in a Metal-Organic Framework with Open Iron(II) Coordination Sites," *Science*, pp. 1606-1610, 30 March 2012.
- [71] Z. R. Herm, B. M. Wiers, J. A. Mason, J. M. van Baten, M. R. Hudson, P. Zajdel, C. M. Brown, N. Masciocchi, R. Krishna e J. R. Long, "Separation of Hexane Isomers in a Metal-Organic Framework with Triangular Channels," *Science*, pp. 960-964, 24 May 2013.
- [72] Q. Li, W. Zhang, O. S. Miljanic, C.-H. Sue, Y.-L. Zhao, L. Liu, C. B. Knobler, J. F. Stoddart e O. M. Yaghi, "Docking in Metal Organic Frameworks," *Science*, pp. 855-859, 14 August 2009.
- [73] C. E. Wilmer, M. Leaf, C. Y. Lee, O. K. Farha, B. G. Hauser, J. T. Hupp e R. Q. Snurr, "Large-scale screening of hypothetical metal-organic frameworks," *Nature Chemistry*, vol. 4, pp. 83-89, February 2012.
- [74] R. Babarao e J. Jiang, "Exceptionally high CO₂ storage in covalent-organic frameworks: Atomistic simulation study," *Energy & Environmental Science*, vol. 1, pp. 139-143, 2008.
- [75] S.-Y. Ding e W. Wang, "Covalent Organic Frameworks (COFs): from design to applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, pp. 548-568, 2013.
- [76] S. Wan, F. Gándara, A. Asano, H. Furukawa, A. Saeki, S. K. Dey, L. Liao, M. W. Ambrogio, Y. Y. Botros, X. Duan, S. Seki, J. F. Stoddart e O. M. Yaghi, "Covalent Organic Frameworks with High Charge Carrier Mobility," *Chemistry of Materials*, vol. 23, pp. 4094-4097, 2011.
- [77] Z. Chang, D.-S. Zhang, Q. Chen e X.-H. Bu, "Microporous organic polymers for gas storage and separation applications," *Physical Chemistry and Chemical Physics*, vol. 15, pp. 5430-5442, 2013.
- [78] A. Thomas, "Functional Materials: From Hard to Soft Porous Frameworks," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pp. 8328-8344, 2010.
- [79] S. Brunauer, P. H. Emmett e E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,"

- Journal of American Chemical Society*, vol. 60, pp. 309-319, 1938.
- [80] K. S. Walton e R. Q. Snurr, "Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal-Organic Frameworks," *Journal of American Chemical Society*, vol. 129, pp. 8552-8556, 2007.
- [81] Y.-S. Bae, O. Yazaydin e R. Q. Snurr, "Evaluation of the BET Method for Determining Surface Areas of MOFs and Zeolites that Contain Ultra-Micropores," *Langmuir*, vol. 26(8), pp. 5475-5483, 2010.
- [82] K. Sing, "The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 187(188), pp. 3-9, 2001.
- [83] M. Songolzadeh, M. T. Ravanchi e M. Soleimani, "Carbon Dioxide Capture and Storage: A General Review on Adsorbents," *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 6, pp. 213-220, 2012.
- [84] J. Lehmann e S. Joseph, *Biochar for Environmental Management*, Science and Technology, Londres: Earthscan, 2009.
- [85] E. A. N. Marks, S. Mattana, J. M. Alcañiz e X. Domene, "Biochars provoke diverse soil mesofauna reproductive responses in laboratory bioassays," *European Journal of Soil Biology*, vol. 60, pp. 104-111, 2014.
- [86] C. Goodall, *10 Tecnologias para Salvar o Planeta*, Lisboa: Livros Horizonte, 2011.
- [87] S. P. Sohi, E. Krull, E. Lopez-Capel e R. Bol, "A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil," em *Advances in Agronomy, Volume 105*, San Diego, Elsevier, 2010, pp. 47-82.
- [88] C. E. Brewer, R. Unger, K. Schmidt-Rohr e R. C. Brown, "Criteria to Select Biochars for Field Studies based on Biochar Chemical Properties," *Bioenergy Resources*, vol. 4, pp. 312-323, 2011.
- [89] A. Manikandan e K. S. Subramanian, "Urea Intercalated Biochar-a Slow Release Fertilizer Production and Characterisation," *Indian Journal of Science and Technology*, vol. 6(12), pp. 5579-5584, 2013.
- [90] W.-Y. Chen, D. L. Mattern, E. Okinedo, J. C. Senter, A. A. Mattei e C. W. Redwine, "Photochemical and Acoustic Interactions of Biochar with CO₂ and H₂O: Applications in Power Generation and CO₂ Capture," *AIChE Journal*, vol. 60(3), pp. 1054-1065, 2014.
- [91] I. Langmuir, "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. I. Solids," *Journal of American Chemical Society*, pp. 2221-2295, 1916.
- [92] I. Langmuir, "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II.

- Liquids,” *Journal of American Chemical Society*, pp. 1848-1906, 1917.
- [93] K. Y. Foo e B. H. Hameed, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, pp. 2-10, 2010.
- [94] A. Torrisi, C. Mellot-Drazniecks e R. G. Bell, “Impact of ligands on CO₂ adsorption in metal-organic frameworks: First Principles study of the interaction of CO₂ with functionalized benzenes. I. Inductive effects on the aromatic ring,” *AIP - The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, pp. 194703(1)-194703(12), 2009.
- [95] N. A. Benedek, I. K. Snook, K. Latham e I. Yarovsky, “Application of numerical basis sets to hydrogen bonded systems. A density functional theory study,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, pp. 144102(1)-144102(8), 2005.
- [96] Y. Inada e H. Orita, “Efficiency of Numerical Basis Sets for Predicting the Binding Energies of Hydrogen Bonded Complexes. Evidence of Small Basis Set Superposition Error Compared to Gaussian Basis Sets,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 29(2), pp. 225-232, 2007.
- [97] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh e C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Physical Review B*, vol. 46(11), pp. 6671-6687, 1992.
- [98] A. Torrisi, C. Mellot-Drazniecks e R. G. Bell, “Impact of ligands on CO₂ adsorption in metal-organic frameworks: First principles study of the interaction of CO₂ with functionalized benzenes. II. Effect of polar and acidic substituents,” *AIP - The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, pp. 044705(1)-044705(12), 2010.
- [99] A. Torrisi, R. G. Bell e C. Mellot-Draznieckz, “Predicting the impact of functionalized ligands on CO₂ adsorption in MOFs: A Combined DFT and Grand Canonical Monte Carlo study,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 168, pp. 225-238, 2013.
- [100] M. García-Perez, L. T. e K. C. E., “Methods for Producing Biochar and Advanced Biofuels in Washington State”. Part 1: Literature Review of Pyrolysis Reactors. First Project Report,” Department of Biological Systems Engineering and the Center for Sustaining Agriculture and Natural Resources, Washington State University, Pullman, WA, 2010.
- [101] A. Sieverts, “Absorption of Gases by Metals,” *Zeitschrift f. Metallkunde*, Vols. %1 de %221(1,2), pp. 37-46, 1929.
- [102] T. Voskuilen, Y. Zheng e T. Pourpoint, “Development of a Sievert apparatus for characterization of high pressure hydrogen sorption materials,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 10387-10395, 2010.
- [103] S. Richmond, J. S. Bridgewater, J. W. Ward e T. H. Allen, “The solubility of hydrogen and

- deuterium in alloyed, unalloyed and impure plutonium metal," *IOPScience Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 9, p. 012036, 2010.
- [104] J. d. A. Silva, Tese de Doutorado - "Estudos de Captura de CO₂ em compostos naturais e sintéticos", Departamento de Química - Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade de Coimbra, 2014.
- [105] L. Zhou e Y. Zhou, "Determination of compressibility factor and fugacity coefficient of hydrogen in studies of adsorptive storage," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, pp. 597-601, 2001.
- [106] Y. A. Cengel, *Introduction to Thermodynamics and Heat Transfer*, New York: McGraw-Hill, 1997.
- [107] V. F. Domingos, *Software GS2013 (Gas Sorption 2013)*, CEMDRX, Departamento de Física da Universidade de Coimbra, 2013.
- [108] L. Herbert, I. Hosek e R. Kripalani, "The Characterization and Comparison of Biochar Produced from a Decentralized Reactor Using Forced Air and Natural Draft Pyrolysis," California Polytechnic State University, San Luis Obispo, Materials Engineering Department, 2012.
- [109] R. M. Silverstein e F. X. Webster, *Identificação Espectrométrica de Compostos orgânicos*, Sexta Edição ed., Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000.
- [110] L. M. Proniewicz, C. Paluszkiwicz, A. Weselucha-Birczynska, H. Majcherczyk, A. Baranski e A. Konieczna, "FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose," *Journal of Molecular Structure*, vol. 596, pp. 163-169, 2001.
- [111] K. Kavkler e A. Demsar, "Application of FTIR and Raman Spectroscopy to Qualitative Analysis of Structural Changes in Cellulosic Fibres," *Tekstilec*, vol. 55(1), pp. 19-31, 2012.